

ICN 分子の光解離反応に見られる量子干渉効果に関する 理論的研究

2019 年度

鹿志村 達彦

I C N 分子の光解離反応に見られる量子干渉効果に関する理論的研究

2 0 1 9 年度

鹿志村 達彦

学位論文 博士（理学）

ICN 分子の光解離反応に見られる量子干渉効果に関する
理論的研究

2019 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

鹿志村 達彦

| | |
|--|----|
| 第一章 序 | 1 |
| 1-1 座標系の定義 | 3 |
| 1-2 角運動量の定義 | 5 |
| 1-3 非断熱遷移と断熱/透熱描像 | 6 |
| 1-3-1 Born-Oppenheimer 近似 | 6 |
| 1-3-2 非断熱遷移と断熱/透熱基底 | 8 |
| 1-3-3 Landau-Zener 型の非断熱遷移 | 10 |
| 1-3-4 Rosen-Zener-Demkov 型の非断熱遷移 | 11 |
| 1-3-5 円錐交差 | 12 |
| 1-4 光解離反応における観測量 | 13 |
| 1-4-1 吸収全断面積の定式化 | 13 |
| 1-4-2 非断熱遷移を考慮した生成物の断面積の定式化 | 18 |
| 1-4-3 orientation parameter | 22 |
| 第二章 背景 | 24 |
| 2-1 ICN 分子の Molecular orbitals (MOs) | 24 |
| 2-2 ICN 分子の光解離反応 | 25 |
| 2-3 目的 | 32 |
| 第三章 計算方法 | 35 |
| 3-1 電子状態計算 | 35 |
| 3-2 半古典的初期値表示 (SC-IVR)法 | 37 |
| 3-2-1 Feynman の伝播演算子の半古典表示 | 37 |
| 3-2-2 SC-IVR 法による吸収全断面積の計算 | 40 |
| 第四章 ポテンシャルエネルギー曲面の解析と漸近領域の非断熱遷移 | 44 |
| 4-1 分子領域のポテンシャルエネルギー | 44 |
| 4-2 漸近領域のポテンシャルエネルギー | 49 |
| 4-3 漸近領域の角運動量の再結合に起因する非断熱遷移のモデル | 54 |
| 4-4 電子回転基底間の Rosen-Zener-Demkov 型の非断熱遷移 | 56 |
| 4-5 $f(N)$ の理論表式の導出と計算 | 60 |
| 第五章 遷移モーメントおよび吸収断面積の解析 | 67 |
| 5-1 遷移モーメントの R, θ 依存性と吸収断面積 | 67 |
| 5-2 Natural orbital 解析 | 74 |
| 5-3 ICN 分子と CH_3I 分子の比較 | 77 |
| 5-4 実験結果の解析~5A'の平行成分の寄与~ | 79 |
| 5-6 Orientation parameter $C(N)$ の理論表式の導出と考察 | 82 |
| 第六章 結論 | 89 |
| 参考文献 | 92 |
| 謝辞 | 95 |

略語表

| | |
|---------------------|---|
| PES | ポテンシャルエネルギー曲面 |
| PEC | ポテンシャルエネルギーカーブ |
| TDM | 遷移双極子モーメント |
| SF 座標系 | 空間固定(space-fixed)座標系。1-1 参照 |
| BF 座標系 | 分子固定(body-fixed)座標系。1-1 参照 |
| BO 近似 | Born-Oppenheimer 近似。1-3-1 参照 |
| LZ 型/モデル | Landau-Zener 型/モデル。1-3-3 参照 |
| RZD 型/モデル | Rosen-Zener-Demkov 型/モデル。1-3-4 参照 |
| Franck-Condon(FC)領域 | 光励起が生じる領域(平衡配置付近) |
| 分子領域 | 円錐交差点から $R=10$ bohr までの領域 |
| 漸近領域 | $10 \text{ bohr} < R < 30 \text{ bohr}$ の領域 |
| NO | 自然軌道 |
| $f(N)$ | (2-2)式で定義される回転微細構造準位分布差 |
| $C(N)$ | CN 分子の回転角運動量の orientaion parameter |
| LIF | Laser Induced Fluorescence(レーザー誘起蛍光法) |
| MM の CA ハミルトニアン | Meyer-Miller の classical analog ハミルトニアン |

第一章 序

一般に、分子と分子の衝突によって化学結合の組み換え、言い換えれば化学反応が生じる。

例として二原子分子 AB と原子 C の共線的な反応性衝突を考える。この化学反応は、次の 2 つの反応性散乱の過程に分けることができる。



ここで、 $(ABC)^{\ddagger}$ は三原子分子 ABC の励起状態である。AB, BC 間の距離を r_{AB}, r_{BC} とする。(1)

式は $r_{BC} = +\infty$ から r_{BC} が小さくなり、 $(ABC)^{\ddagger}$ を形成する過程を表現する。(2) 式は結合の組み

換えが生じ、 r_{AB} が大きくなり、最終的に $r_{AB} = +\infty$ となる過程を表現する。光解離反応は、上

記の反応性散乱のうち、(2) 式の過程に相当する。ただし、 $(ABC)^{\ddagger}$ をその名の通り、励起光 $h\nu$

の照射によって発生させ、原子 A と分子 BC が分裂する反応である。



ただし、(3) 式において、 $(ABC)^{\ddagger}$ は電子励起状態である。言い換えると、光解離反応は、反応

性散乱(1), (2) 式のうち、後半の(2)の過程のみを指す。そのため、光解離反応は「半衝突過程」

と呼ばれる。

三原子分子の光解離反応 $ABC + h\nu \rightarrow A + BC$ は盛んに研究されてきた。より単純な二原子分子の光解離反応と比較すると、以下の 2 つの点が大きく異なる。

(1) 生成物 BC は振動の自由度を持つ。

(2) 生成物 BC は回転の自由度を持つ。

二原子分子の光解離反応で生じるのは原子のみであるため、並進を除いた核の運動の自由度

が存在しない。しかし、三原子分子の光解離反応において、二原子分子 BC が生成するため、光解離反応を通した BC の振動励起、回転励起を見ることができる。

二原子分子の光解離反応において、光励起直後の分子軸に沿って解離するとみなす、axial recoil 近似がよく用いられてきた。そのため、直線三原子分子の光解離反応も、分子軸に沿って解離していくことが考えられた。この近似のもとでは、直線三原子分子の光解離生成物 BC は、直線のまま解離していくため、全く回転励起しない。しかし、本論文の主題である「ICN」分子は、直線三原子分子であるにもかかわらず、その光解離生成物 CN は大きく回転励起して観測された。この事実は、三原子分子の光解離反応として、ICN 分子が H_2O 分子に次いで盛んに研究された理由の一つである。

光励起過程は、励起前後の状態間のエネルギー差と照射した光のエネルギーが等しいときに最も効率よく生じる。このエネルギー条件に加え、励起状態への遷移が許容遷移でなければならない。仮に、これらの 2 つの条件を満たす励起状態が複数存在する場合、一光子で同時に、複数のポテンシャルエネルギー曲面(PES)上で解離波束が生じる。さらに、同一の終状態に複数の解離波束が相関するとき、解離波束間の「干渉」が生成物の物性量に現れる。このような量子干渉効果の重要性は、多くの二原子分子の光解離反応で説明されてきた[1]。

Born-Oppenheimer 近似の枠組みの上で、異なるポテンシャル面上に生じた解離波束は、それぞれのポテンシャル面上を運動する。しかし、2 つのポテンシャルエネルギーのエネルギー差が小さい領域などで、電子状態が変化する「非断熱遷移」が生じる。この非断熱遷移を通して、異なる経路を辿った複数の解離波束が同一の終状態に相関するため、量子干渉効果

が現れる。このように、非断熱遷移と量子干渉効果は密接に関わっている。

このような背景のもと、本研究では、ICN 分子の光解離生成物 CN の回転運動に焦点を当てた。特に、分子回転の角運動量と電子のスピン角運動量の結合によって生じる副準位である「回転微細構造準位」と、分子回転の角運動量の軸射影値から定義される「orientation」を、非断熱遷移を通した量子干渉効果によって理解することを主目的とした。詳細な目的の設定は、基礎事項を説明した後に、2-3 で行った。

本章では、1.1 で ICN 分子の光解離反応を記述する座標系を定義する。さらに、1.2 で様々な角運動量およびその軸射影値を定義する。1.3 で、非断熱遷移のモデルおよび断熱/透熱描像をまとめ、1.4 で光解離反応において観測される、吸収断面積、異方性パラメータ、orientation パラメータの理論的表式をまとめた。

本論文では、原子単位系 $\hbar = m_e = e = 1$ を用いる。原子単位における長さの基準は、ボーア半径 $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$ である。エネルギーの基準は水素原子の 1s 軌道のエネルギーの絶対値の 2 倍 $E_h = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 4.360 \times 10^{-18} \text{ J} = 27.21 \text{ eV}$ である。

1-1 座標系の定義

本論文の主題は、三原子分子 ICN の光解離反応である。光解離反応を考える上で、2 つの座標系を考慮しなければならない。第一は、空間固定(SF)座標系である。SF 座標系の 3 つの直交軸を(X, Y, Z)軸と表記する。SF 座標系は照射する光の電場の分極ベクトルから定義される。直線偏光による光解離過程を考える場合は、電場の分極ベクトルの向きを Z 軸と定義す

る。一方、円偏光による光解離過程を考える場合は、光の進行方向を Z 軸と定義する。第二の座標系は、分子固定(BF)座標系である。BF 座標系の 3 つの直交軸を (x, y, z) 軸と表記する。ICN 分子の BF 座標系として、三原子分子によく用いられる Jacobi 座標 (R, r, θ) の R の向きを z 軸と定義する。ここで、 R, r, θ は I と CN の重心間の距離, CN の核間距離, z 軸と CN がなす天頂角である。図 1 のように、SF 座標系から BF 座標系へ変換するオイラー回転角を $(\phi_{\text{SF}}, \theta_{\text{SF}}, \gamma_{\text{SF}})$ と定義する。

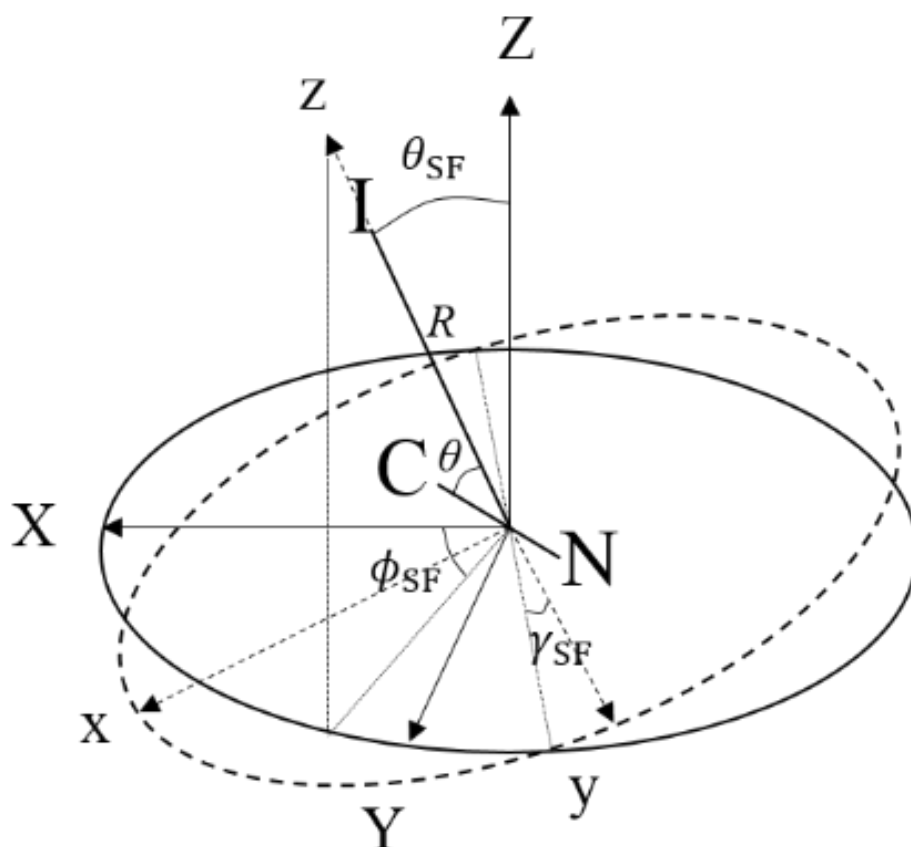


図 1: ICN の座標系の定義

1-2 角運動量の定義

本論文において用いる、様々な角運動量とその軸射影値、および換算質量を表 1 にまとめた。ただし、核スピンについては無視した。

表 1. ICN 分子系における角運動量とその射影値および換算質量の定義

| | |
|---------------------------|--------------------------------------|
| \mathbf{J}_{ICN} | ICN 分子の全角運動量 |
| Ω_{ICN} | \mathbf{J}_{ICN} の z 軸射影値 |
| Λ_{ICN} | 電子の全軌道角運動量の z 軸射影値 |
| Σ_{ICN} | 電子の全スピン角運動量の z 軸射影値 |
| \mathbf{l}_{orb} | CN の重心と I の相対運動の軌道角運動量 |
| \mathbf{j} | I の全角運動量 |
| m | \mathbf{j} の z 軸射影値 |
| \mathbf{l} | I の軌道角運動量 |
| \mathbf{m}_l | \mathbf{l} の z 軸射影値 |
| \mathbf{s} | I のスピン角運動量 |
| \mathbf{m}_s | \mathbf{s} の z 軸射影値 |
| \mathbf{J} | CN の全角運動量 |
| M_J | \mathbf{J} の z 軸射影値 |
| \mathbf{L} | CN の電子の全軌道角運動量 |
| \mathbf{S} | CN の電子の全スピン角運動量 |

| | |
|--|--|
| N | Hund's Case (b)[2]の CN の回転角運動量 $N=\mathbf{J}-\mathbf{S}$ |
| M_N | N の z 軸射影値 |
| $M = \frac{m_I(m_C + m_N)}{m_I + m_C + m_N}$ | ICN の換算質量 |
| $m = \frac{m_C m_N}{m_C + m_N}$ | CN の換算質量 |

1-3 非断熱遷移と断熱/透熱描像

この節では、1-3-1 で量子化学の根幹である Born-Oppenheimer (BO)近似について述べる。さらに、1-3-2 で BO 近似の破れによる電子状態変化を 2 つの「断熱」/「透熱」描像を用いて定式化した。1-3-3 で一自由度二準位系における非断熱遷移のモデルとして、交差型である「Landau-Zener (LZ)型」、1-3-4 で非交差型である「Rosen-Zener-Demkov (RZD)型」の非断熱遷移の概要をまとめた。最後に、ICN 分子のように内部自由度が 2 つ以上存在する場合に起こりうる、「円錐交差」についてまとめた。

1-3-1 Born-Oppenheimer 近似

一般的な系の全ハミルトニアン(核+電子のハミルトニアン) $H(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ は次式で表現される。

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + H^{\text{el}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1-1)$$

(1-1)式右辺第一項は、原子核の運動エネルギーであり、第二項は次式で与えられる電子ハミルトニアンである。

$$H^{\text{el}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + H^{\text{SO}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1-2)$$

ここで、右辺第一項は電子の運動エネルギー、第二項は電子 i と原子核 A 間の引力ポテンシャルエネルギー、第三項は電子 i と電子 j 間の反発エネルギー、第四項は原子核 A と原子核 B 間の反発エネルギー、第五項はスピン軌道相互作用(SOI)のハミルトニアンである。ただし、 r_{iA} は電子 i と原子核 A 間の距離、 r_{ij} は電子 i と電子 j 間の距離、 R_{AB} は原子核 A と原子核 B 間の距離、 Z_A, Z_B は原子核 A, B の核電荷である。原子核の質量は、最も軽い水素原子でも、電子の質量に比べて 1836 倍と非常に重いため、電子の運動と原子核の運動は近似的に分離できる。すなわち、特定の核配置 $\{\mathbf{R}\}$ において、電子ハミルトニアンについてシュレディンガー方程式を考える。

$$H^{\text{el}}(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Phi_I(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = W_I(\mathbf{R})\Phi_I(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1-3)$$

$W_I(\mathbf{R})$ は「断熱」ポテンシャルエネルギー、 $\Phi_I(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ は「断熱」電子波動関数であり、 \mathbf{r} は電子の座標である。ここで(1-1)式の全ハミルトニアンに対するシュレディンガー方程式を次のように定める。

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1-4)$$

ただし、 E はエネルギー固有値、 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ は全波動関数である。特定の核配置において $\{\Phi_I(\mathbf{R}, \mathbf{r})\}$ が完全系をなしていると考え、 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ を $\{\Phi_I(\mathbf{R}, \mathbf{r})\}$ で次式のように展開する。

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_J \chi_J(\mathbf{R})\Phi_J(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1-5)$$

ただし $\chi_J(\mathbf{R})$ は(1-5)式において単なる展開係数であるが、後で説明される通り原子核の運動の波動関数である。(1-5)式を(1-4)式に代入し、左から $\Phi_I(\mathbf{R}, \mathbf{r})^*$ をかけて電子座標について積分すると、(1-6)式が得られる。

$$\left[-\sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + W_I(\mathbf{R}) \right] \chi_I(\mathbf{R}) = E \chi_I(\mathbf{R}) + \sum_{J \neq I} T_{IJ}(\mathbf{R}) \chi_J(\mathbf{R}) \quad (1-6)$$

ここで

$$T_{IJ}(\mathbf{R}) = \sum_A \frac{i}{M_A} \langle \Phi_I | \nabla_A | \Phi_J \rangle \cdot \nabla_A \quad (1-7)$$

である。ただし、 $\langle \Phi_I | \nabla_A^2 | \Phi_J \rangle$ が含まれる項は無視した。電子波動関数の \mathbf{R} 依存性が十分に小さい場合、原子核の質量は電子の質量に比べて十分に大きいため $T_{IJ} \sim 0$ とみなせる。このとき、

(1-6)式は

$$\left[-\sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + W_I(\mathbf{R}) \right] \chi_I(\mathbf{R}) = E \chi_I(\mathbf{R}) \quad (1-8)$$

となる。このように、単一の断熱ポテンシャルエネルギー $W_I(\mathbf{R})$ 上の原子核の運動についてのシュレディンガー方程式が得られる。この意味で、 $\chi_I(\mathbf{R})$ は原子核の運動の波動関数と解釈される。(1-8)式のように T_{IJ} を 0 とみなす近似は、Born-Oppenheimer (BO) 近似と呼ばれる。

1-3-2 非断熱遷移と断熱/透熱基底

(1-6)式において $\langle \Phi_I | \nabla_A | \Phi_J \rangle$ が大きい場合、 $T_{IJ}(\mathbf{R})$ を無視できず、原子核が単一のポテンシャルエネルギー $W_I(\mathbf{R})$ 上を運動する描像は壊れ、電子状態が変化する「非断熱遷移」が生じる。

ここで、 $\langle \Phi_I | \nabla_A | \Phi_J \rangle$ は電子状態 I, J 間の非断熱行列要素 g_{IJ} として定義される。

$$g_{IJ}(\mathbf{R}) = \langle \Phi_I | \nabla_A | \Phi_J \rangle \quad (1-9)$$

このように、(1-3)式の電子ハミルトニアン固有値をポテンシャルエネルギーとして核の運動を考え、非断熱行列要素 g_{IJ} によって非断熱遷移が生じる描像は「断熱」描像と呼ばれる。

また、(1-3)式の Φ_I は「断熱基底」、 W_I は「断熱ポテンシャル」と呼ばれる。

一方、断熱基底の適切なユニタリー変換によって、非断熱行列要素を 0 にすることができ

る。このように、非断熱行列要素を 0 とする基底を「透熱基底」と呼ぶ。非断熱行列要素が 0 であるため、透熱基底の核配置依存性は無視できる。しかし、電子ハミルトニアンは対角でなくなる。透熱基底で表現したハミルトニアンの対角項は「透熱ポテンシャル」、非対角項は「透熱結合項」と呼ばれる。「透熱」描像では、透熱結合項を通して電子状態が変化する。

簡単のため、一自由度(核間距離 R)で二準位系($I, J=1, 2$)を考える。次式のように、断熱基底 $\{\Phi_I\}$ と透熱基底 $\{\varphi_I\}$ を結ぶユニタリー変換の変換角を $\gamma(R)$ とする。

$$\begin{bmatrix} \Phi_1(R) \\ \Phi_2(R) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \gamma(R) & -\sin \gamma(R) \\ \sin \gamma(R) & \cos \gamma(R) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{bmatrix} \quad (1-10)$$

透熱基底のハミルトニアン行列を

$$\begin{bmatrix} \langle \varphi_1 | H | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_1 | H | \varphi_2 \rangle \\ \langle \varphi_2 | H | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_2 | H | \varphi_2 \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \quad (1-11)$$

とすると、断熱基底はハミルトニアン行列を対角化するため(1-12), (1-13)が成り立つ。

$$W_{1,2}(R) = \frac{H_{11}(R) + H_{22}(R) \pm \sqrt{(H_{11}(R) - H_{22}(R))^2 + 4H_{12}^2}}{2} \quad (1-12)$$

$$\langle \Phi_1 | H | \Phi_2 \rangle = -\frac{(H_{22}(R) - H_{11}(R))}{2} \sin 2\gamma(R) + H_{12}(R) \cos 2\gamma(R) = 0 \quad (1-13)$$

(1-13)式を変形すると、ユニタリー変換角と透熱基底のハミルトニアンの行列要素の関係式が得られる。

$$\tan 2\gamma(R) = \frac{2H_{12}(R)}{H_{22}(R) - H_{11}(R)} \quad (1-14)$$

上述のとおり、透熱基底の R 依存性は無視できるので、ユニタリー変換角と非断熱行列要素の関係式が得られる。

$$g_{12}(R) = \left\langle \Phi_1 \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \Phi_2 \right\rangle = \frac{\partial \gamma(R)}{\partial R} \quad (1-15)$$

1-3-3 Landau-Zener 型の非断熱遷移

この節では、よく用いられる交差型の非断熱遷移のモデルである、Landau-Zener (LZ)型の非断熱遷移[3,4]について概要をまとめた。LZ モデルは、図 2 のように透熱ポテンシャルが直線的に交差し、透熱結合項を一定とするモデルである。

$$H_{11}(R) - H_{22}(R) = \Delta F(R - R_X) \quad (1-16)$$

$$H_{12}(R) = a \quad (1-17)$$

ただし、 R_X は透熱ポテンシャルの交差点である。

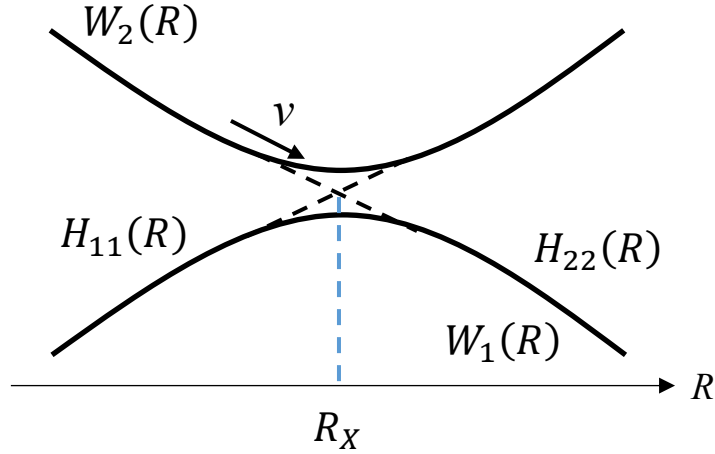


図 2: LZ 型の非断熱遷移の概要図

(1-12), (1-16), (1-17)式より、LZ 型における断熱エネルギー差は次の表式で与えられる。

$$W_2(R) - W_1(R) = \sqrt{(H_{11}(R) - H_{22}(R))^2 + 4H_{12}^2} = \sqrt{(\Delta F)^2(R - R_X)^2 + 4a^2} \quad (1-18)$$

すなわち、 $R = R_X$ でエネルギー差 $2a$ の回避交差を示す。(1-14)式より、LZ モデルにおけるユニタリー変換角は次式で与えられる。

$$\gamma(R) = \frac{1}{2} \arctan \left(-\frac{2a}{\Delta F(R - R_X)} \right) \quad (1-19)$$

(1-19)式より、 $R \ll R_X$ の極限で $\gamma = 0$, $R = R_X$ で $\gamma = \frac{\pi}{4}$, $R \gg R_X$ で $\gamma = \frac{\pi}{2}$ が得られる。このよう

に、LZ モデルでは、解離の進行に伴い、断熱状態の性質が変化する。

(1-15)式より、非断熱行列要素は次式で与えられる。

$$g_{12}(R) = \frac{\Delta F}{4a} \frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta F}{2a}\right)(R - R_X)^2} \quad (1-20)$$

このように、非断熱行列要素は Lorentz 関数で表現される。 R_X を通過する速度を v とすると、

LZ 型の非断熱遷移確率は次式で与えられる。

$$p_{LZ} = \exp\left(-\frac{2\pi a^2}{v\Delta F}\right) \quad (1-21)$$

1-3-4 Rosen-Zener-Demkov 型の非断熱遷移

この節では、本論文で極めて重要な Rosen-Zener-Demkov(RZD) 型の非断熱遷移[5]の概要をまとめた。RZD 型の非断熱遷移とは、解離極限で有限のエネルギー差 Δ が存在する二状態間において、断熱エネルギー差が急激に減少する場合に、断熱エネルギー差が $\sqrt{2}\Delta$ となる R_{\max} を中心に生じる非断熱遷移を指す(図 3)。

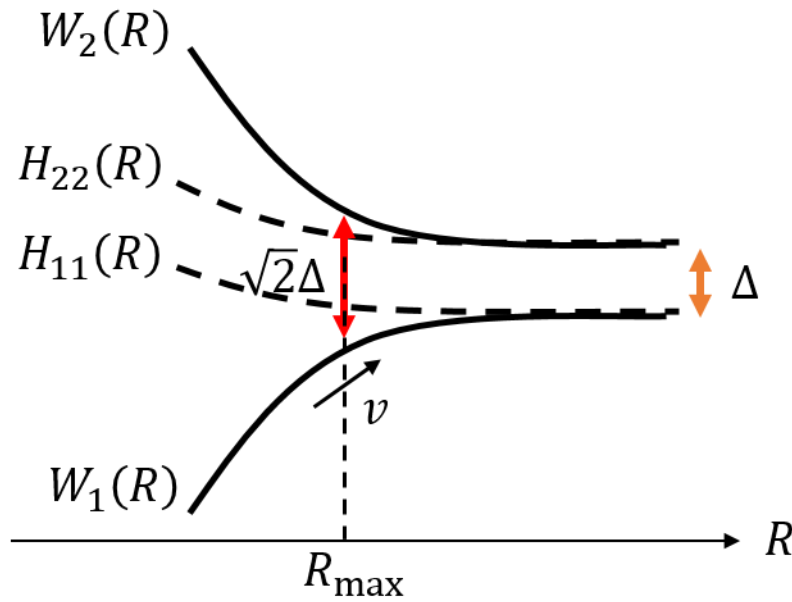


図 3: RZD 型の非断熱遷移の概要図

RZD モデルでは、透熱エネルギー差および透熱結合項は(1-22), (1-23)式で与えられる。

$$H_{22}(R) - H_{11}(R) = \Delta \quad (1-22)$$

$$H_{12}(R) = A \cdot \exp(-\alpha R) \quad (1-23)$$

(1-14)式より、RZD モデルにおけるユニタリー変換角は次式で与えられる。

$$\gamma(R) = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{2A \exp(-\alpha R)}{\Delta}\right) \quad (1-24)$$

(1-24)式より、ユニタリー変換角は $A \exp(-\alpha R) \gg \Delta$ で $\pi/4$, $R = R_{\max}$ で $\pi/8$, $R \sim +\infty$ で 0、と

解離の進行に伴い変化する。RZD モデルでは、LZ モデルのように透熱状態が入れ替わる

($\theta = 0 \rightarrow \pi/2$)のではなく、等しい重みで含まれた線形結合が一つの透熱状態に相関する

($\theta = \pi/4 \rightarrow 0$)。

(1-15)式より、RZD モデルにおける非断熱行列要素は次式で与えられる。

$$g_{12}(R) = -\frac{\alpha}{4} \frac{1}{\cosh[\alpha(R - R_{\max})]} \quad (1-25)$$

(1-25)式のように、RZD モデルにおける非断熱行列要素は sech 関数で与えられる。 R_{\max} を通

過する速度を v とすると、RZD 型の非断熱遷移確率は次式で与えられる。

$$p_{\text{RZD}} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\pi\Delta}{\alpha v}\right)} \quad (1-26)$$

(1-26)式より、解離極限のエネルギー差が解離速度と比較して十分に小さければ、 $p_{\text{RZD}} \sim 1/2$

となる。

1-3-5 円錐交差

この節では、ICN 分子のポテンシャルエネルギー曲面(PES)に見られる円錐交差[6]につい

てまとめた。1-3-3 で述べた一次元の Landau-Zener 型の非断熱遷移において、(1-18)式より、

透熱結合項 $a = 0$ の場合、透熱ポテンシャルの交差点 $R = R_X$ で、2つの断熱状態は縮重する。

Neuman-Wigner の非交差則より、透熱エネルギー差と透熱結合項が同時に 0 になるためには、

2つ以上の独立な変数が必要である[6]。そこで、二自由度 (x, y) 系で、透熱ポテンシャルと透

熱結合項が(1-27), (1-28)式で与えられる場合を考える。

$$H_{11} = Ax, \quad H_{22} = Bx \quad (1-27)$$

$$H_{12} = H_{21} = Cy \quad (1-28)$$

ここで、 A, B, C は定数である。この透熱ハミルトニアン行列を対角化して、次式の断熱エネルギーを得る。

$$W_{1,2}(x, y) = \frac{(A + B)}{2}x \pm \frac{\sqrt{(A - B)^2x^2 + 4C^2y^2}}{2} \quad (1-29)$$

(1-29)式は $(x, y, W_{1,2}) = (0, 0, 0)$ を共通の頂点とする 2つの円錐の方程式である。そのため、

この非断熱遷移は「円錐交差」と呼ばれる。

1-4 光解離反応における観測量

本節では、1-4-1 で、光解離反応の「吸収全断面積」を導出する。1-4-2 で、解離途中の非断熱遷移による電子状態遷移を考慮した、「生成物の断面積」、「異方性パラメータ」を導出する。1-4-3 で、CN 分子の回転角運動量の異方性を表す「orientation parameter」の表式を導出し、物理的描像を述べる。

1-4-1 吸収全断面積の定式化

本節では、文献[7]を参考に、吸収全断面積の表式を導出する。

ランベルト-ベールの法則によると、分子が密度 ρ で充填されたガスに、強度 I_0 の光を X 軸方

向に照射した場合の線強度 $I(X)$ は、次の式で与えられる。

$$I(X) = I_0 \exp(-\rho\sigma X) \quad (1-30)$$

ここで、 σ は断面積である。両辺を X で微分すると次の式が得られる。

$$\frac{dI}{dX} = -\rho\sigma I \quad (1-31)$$

(1-30)式の両辺を I_0 で割り、対数をとると吸光度が得られる。

$$\ln \frac{I_0}{I} = \sigma\rho X \quad (1-32)$$

(1-32)式のように、断面積 σ は、溶液の吸光光度法のモル吸光係数に相当する、分子固有の物理量である。本節では、気相中の分子の光解離反応の断面積の表式を導出する。

光解離反応の表式が複雑になるのは、1-1 で述べたように、分子固定(BF)座標系と空間固定(SF)座標系の2つの座標系を考えなければならないためである。SF座標系からBF座標系へ変換するオイラー回転角を $\hat{\Omega}$ とすることを再度記しておく。

分子と光の相互作用 $\boldsymbol{\mu}'(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \mathbf{e}$ を摂動 $H'(\hat{\Omega})$ とみなす。ここで、 $\boldsymbol{\mu}'(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は電子双極子演算子、 \mathbf{e} は入射光の電場の分極ベクトルである。電子双極子演算子の行列要素(遷移モーメント)は、BF座標系で計算される。しかし、入射光の電場の分極ベクトルはSF座標系で定義される。すなわち、 $\boldsymbol{\mu}'(\mathbf{r})$ もしくは \mathbf{e} を座標系の回転によって、SF座標系もしくはBF座標系で表現しなければならない。そのため、摂動 H' はオイラー回転角 $\hat{\Omega}$ に依存する。

無摂動の分子系の全ハミルトニアンを $H_0(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ((1-1)式の H と同一)とすると、時間依存のシュレディンガー方程式は次の式で与えられる。

$$i \frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} = H \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \left(H_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + H'(\mathbf{r}, \hat{\Omega}) \right) \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (1-33)$$

ここで、 \mathbf{R}, \mathbf{r} は核、電子の座標である。 H_0 は時間に依存しないため、その固有関数 $\{\Psi_K\}$ は時

間 t と座標を変数分離した形で表される。

$$\Psi_K(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = e^{-iE_K t} \chi_K(\mathbf{R}) \Phi_K(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1-34)$$

(1-34)式において、1-3-1 で述べた BO 近似を用いて、核の運動の波動関数と電子波動関数を分離した。 $\chi_K(\mathbf{R}), E_K$ は(1-8)式と同一の、(1-35)式の固有関数と固有値である。

$$\left[-\sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + W_K(\mathbf{R}) \right] \chi_K(\mathbf{R}) = E_K \chi_K(\mathbf{R}) \quad (1-35)$$

$\{\Phi_K\}$ が完全規格直交性を持つとして、全波動関数 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ を $\Phi_K(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ で次式のように展開する。

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_K a_K(t) \chi_K(\mathbf{R}) \Phi_K(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{-iE_K t}. \quad (1-36)$$

ここで、 $a_K(t)$ は複素展開係数である。(1-33)式に(1-36)式を代入すると、次の結合方程式が得られる。

$$i \frac{da_F(t)}{dt} = \sum_K h_{FK}(\hat{\mathbf{Q}}, t) a_K(t) e^{i\omega_{FK} t} \quad (1-37)$$

$$h_{FK}(\hat{\mathbf{Q}}, t) = \langle \chi_F(\mathbf{R}) | \boldsymbol{\mu}_{FK}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{e} | \chi_K(\mathbf{R}) \rangle \quad (1-38)$$

$$\omega_{FK} = E_F - E_K \quad (1-39)$$

ただし、 $h_{FK}(t), \omega_{FK}$ は電子状態 F, K 上の核の運動状態の間で評価した摂動の行列要素、およびそれらのエネルギー差である。(1-38)式のブラケットは核座標についての積分を意味する。

$\boldsymbol{\mu}_{FK}(\mathbf{R})$ は「遷移モーメント」ベクトルであり、次式で定義される。

$$\boldsymbol{\mu}_{FK}(\mathbf{R}) = \langle \Phi_F(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | \boldsymbol{\mu}'(\mathbf{r}) | \Phi_K(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle \quad (1-40)$$

(1-40)式のブラケットは電子座標についての積分を意味する。直線偏光、円偏光とも、注目する分子が感じる電場の分極ベクトルは振幅 E_0 、角振動数 ω 、単位ベクトル $\boldsymbol{\varepsilon}$ を用いて次のように表現できる。

$$\mathbf{e} = E_0 \cos \omega t \boldsymbol{\varepsilon} \quad (1-41)$$

分子と光の相互作用が十分に小さいとし、一次の摂動項のみを考える。時刻 $t=0$ における始

状態を I とすると、時刻 t における全ての終状態への遷移確率 $P(\hat{\Omega})$ は次の式で与えられる。

$$P(\hat{\Omega}) = \sum_F |a_F(t)|^2 = \sum_F \frac{\pi}{2} |T_{FI}(\hat{\Omega})|^2 E_0^2 t \delta(\omega_{FI} - \omega) \quad (1-42)$$

$$T_{FI}(\hat{\Omega}) = \langle \chi_F(\mathbf{R}) | (\boldsymbol{\mu}_{FI}(\mathbf{R}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle \quad (1-43)$$

T_{FI} は始状態 I から状態 F への「光励起振幅」である。ここで、「遷移振幅」 $t_{FI}(\mathbf{R}, \hat{\Omega})$ を次のように定義する。

$$t_{FI}(\mathbf{R}, \hat{\Omega}) = \boldsymbol{\mu}_{FI}(\mathbf{R}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \quad (1-44)$$

(1-42)式のように、遷移確率は t の増加とともに線形に増加する。始状態 I から終状態 F への遷移速度 $k_{FI}(\hat{\Omega})$ および全遷移速度 $k(\hat{\Omega})$ を次のように定義する。

$$k(\hat{\Omega}) = \frac{dP}{dt} = \sum_F k_{FI}(\hat{\Omega}) = \sum_F \frac{\pi}{2} |T_{FI}(\hat{\Omega})|^2 E_0^2 \delta(\omega_{FI} - \omega) \quad (1-45)$$

ここで、体積 V の円筒内に充填された N 個の分子のガスに、光を照射することを考える。円筒の表面積を A 、光のエネルギー密度を W_d とする。微小距離 dX に相当する薄い空間 AdX 内のエネルギー E_{tot} は $AdXW_d$ で与えられる。薄い空間内の $N \cdot \frac{AdX}{V}$ 個の分子が、微小時間 dt の間に始状態 I から終状態 F へ励起するため、光のエネルギーは dE_{tot} 減るとすると、次の関係式が得られえる。

$$dE_{\text{tot}} = \sum_F -N \frac{Adz}{V} \omega_{FI} k_{FI}(\hat{\Omega}) dt = AdX dW_d \quad (1-46)$$

(1-46)式に(1-45)式を代入すると、微小時間 dt 後のエネルギー密度の減少量は次の式で与えられる。

$$dW_d = \sum_F -\frac{\pi N}{2V} \omega_{FI} E_0^2 |T_{FI}(\hat{\Omega})|^2 \delta(\omega_{FI} - \omega) dt \quad (1-47)$$

エネルギー密度 W_d は、電場と磁場の時間的な振動の平均することで、結局、

$$W_d = \frac{E_0^2}{8\pi} \quad (1-48)$$

で与えられる。この表式を(1-46)式に代入し、整理すると次の関係式が得られる。

$$\frac{dW_d}{dt} = \sum_F -4\pi^2 \frac{N}{V} |T_{FI}(\hat{\mathbf{n}})|^2 \omega_{FI} \delta(\omega_{FI} - \omega) W_d \quad (1-49)$$

光の強度 I とエネルギー密度 W_d の関係

$$W_d = \frac{I}{c} \quad (1-50)$$

と密度 $\rho = N/V$ を(1-49)式に代入すると、(1-31)式と対応する表式が得られる。

$$\frac{dW_d}{dt} = \frac{dI}{dX} = \sum_F -\rho \frac{4\pi^2}{c} |T_{FI}(\hat{\mathbf{n}})|^2 \omega_{FI} \delta(\omega_{FI} - \omega) I \quad (1-51)$$

$$\sigma(\hat{\mathbf{n}}) = \sum_F \frac{4\pi^2}{c} |T_{FI}(\hat{\mathbf{n}})|^2 \omega_{FI} \delta(\omega_{FI} - \omega) \quad (1-52)$$

エネルギー差 ω_{FI} は連続量であるため、 dE_F で(1-52)式を積分すると、微分断面積 $\sigma(\hat{\mathbf{n}})$ の表式が得られる。

$$\sigma(\hat{\mathbf{n}}) = \sum_F \frac{4\pi^2 \omega}{c} |T_{FI}(\hat{\mathbf{n}})|^2 \quad (1-53)$$

$|T_{FI}(\hat{\mathbf{n}})|^2$ について、展開すると

$$|T_{FI}(\hat{\mathbf{n}})|^2 = \langle \chi_F(\mathbf{R}) | (\boldsymbol{\mu}_{FI}(\mathbf{R}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle^* \langle \chi_F(\mathbf{R}) | (\boldsymbol{\mu}_{FI}(\mathbf{R}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle \quad (1-54)$$

と表現できる。2つのベクトルの内積の積に関する関係式[2]

$$(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})(\mathbf{c} \cdot \mathbf{d}) = \frac{(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d})}{3} + \frac{(\mathbf{a} \times \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{d})}{2} + \sum_{q=-2}^2 (-1)^{2-q} [a \otimes c]_q^2 [b \otimes d]_{-q}^2 \quad (1-55)$$

を用いて(1-54)式を展開することを考える。(1-55)式右辺第一項はオイラー回転に対して不変

なスカラー量である。このスカラーは次式の「全断面積 σ 」として定義される。[2, 8]

$$\sigma = \frac{4\pi^2 \omega}{3c} \sum_F |\langle \chi_F(\mathbf{R}) | \boldsymbol{\mu}_{FI}(\mathbf{R}) | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle|^2 \quad (1-56)$$

(1-55)式右辺第二項は、 $(\boldsymbol{\varepsilon}^* \times \boldsymbol{\varepsilon})$ を含むことになるので、オイラー回転に対してベクトルと同

じ変換性を持つ1階のテンソル量である。この1階のテンソル量は「orientation O 」と呼ばれ

る[2, 8]。(1-55)式右辺第三項は、オイラー回転に対して2階のテンソルと同じ変換性を持つ。

この2階のテンソル量は「alignment」と呼ばれる[2, 8]。

1-4-2 非断熱遷移を考慮した生成物の断面積の定式化

光解離過程に非断熱遷移が存在する場合、終状態 F に相関する中間状態は複数存在する。

ここで、中間状態とは始状態 I から遷移した直後の状態を指す。始状態 I を電子基底状態に

固定し、以降始状態 I のラベルを除く。解離の中間状態を F' とすると、終状態 F の確率振幅

C_F は比例定数 $S_{FF'}$ を用いて次式のように表現できる。ただし、 F, F' は電子状態のみでなく、

CN の振動/回転量子数も含んだラベルである。

$$C_F(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF}) = \sum_{F'} S_{FF'} T_{F'}(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF}) \quad (1-57)$$

$(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF})$ は SF 座標系から、解離極限における分子固定座標系へ変換するオイラー角で

ある。ここで、前節までの $\hat{\Omega}$ と生成物の角度分布に含まれるオイラー角 $(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF})$ は、一般

には、解離の進行とともに解離の運動量ベクトルが変化するため、異なるものであることを

注意しておく。 S は半衝突散乱行列と呼ばれ、ユニタリ行列である。(1-57)式の両辺の絶対

値の二乗をとると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_F(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF}) &\propto |C_F(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF})|^2 \\ &= \sum_{F'} |S_{FF'} T_{F'}(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF})|^2 \\ &\quad + 2 \sum_{F' > F''} \text{Re}[S_{FF'} T_{F'}(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF}) S_{FF''}^* T_{F''}^*(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF})] \end{aligned} \quad (1-58)$$

$\bar{\sigma}_F(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF})$ は終状態 F の微分断面積である。右辺第二項は「量子干渉項」と呼ばれる。

S はユニタリ行列であるため、次式が成り立つ。

$$\sum_F S_{FF'} S_{FF''}^* = \delta_{F'F''} \quad (1-59)$$

すなわち、すべての終状態について、(1-56)式の和をとると量子干渉効果は打ち消し合って 0 になる。

$$\sum_F |C_F(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF})|^2 = \sum_F |T_F(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF})|^2 \quad (1-60)$$

このように、量子干渉効果は、複数の状態が同一の終状態に相関する系で、終状態を区別して観測量を得る場合に現れる。

先に述べた通り、遷移モーメントは BF 座標系で計算されるが、電場の分極方向は SF 座標系で定義される。そこで、電場の分極ベクトルをオイラー回転[2]

$$R(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF}) = \begin{bmatrix} \cos \gamma_{SF} & \sin \gamma_{SF} & 0 \\ -\sin \gamma_{SF} & \cos \gamma_{SF} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta_{SF} & 0 & -\sin \theta_{SF} \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta_{SF} & 0 & \cos \theta_{SF} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \phi_{SF} & \sin \phi_{SF} & 0 \\ -\sin \phi_{SF} & \cos \phi_{SF} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1-61)$$

させることで、BF 座標系における電場の分極ベクトルを得て、(1-44)式の遷移振幅が計算できる。直線偏光の場合、SF 座標系における、電場の分極方向の単位ベクトル \mathbf{e}_{SF}^0 は、その定義より、

$$\mathbf{e}_{SF}^0 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (1-62)$$

である。一方、円偏光の場合、光の進行方向を Z 軸方向に定義する。円偏光は、X 軸方向の電場と Y 軸方向の電場の位相が $\pm 90^\circ$ ずれた光であり、 \pm に応じて右回り、左回り円偏光と呼ぶ。すなわち、円偏光の SF 座標系における、電場の分極方向の単位ベクトルは、次のように表現される。

$$\mathbf{e}_{SF}^\pm = \frac{\mp 1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm i \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1-63)$$

(1-62), (1-63)式に(1-61)式を演算することによって、BF 座標系の電場の分極方向を得る。

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{BF}}^0(\phi_{\text{SF}}, \theta_{\text{SF}}, \gamma_{\text{SF}}) = R(\phi_{\text{SF}}, \theta_{\text{SF}}, \gamma_{\text{SF}}) \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{SF}}^0 = \begin{bmatrix} -\sin \theta_{\text{SF}} \cos \gamma_{\text{SF}} \\ \sin \theta_{\text{SF}} \sin \gamma_{\text{SF}} \\ \cos \theta_{\text{SF}} \end{bmatrix} \quad (1-64)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{BF}}^\pm(\phi_{\text{SF}}, \theta_{\text{SF}}, \gamma_{\text{SF}}) = R(\phi_{\text{SF}}, \theta_{\text{SF}}, \gamma_{\text{SF}}) \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{SF}}^0 = \frac{\mp e^{\pm i\phi_{\text{SF}}}}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \cos \theta_{\text{SF}} \cos \gamma_{\text{SF}} \pm i \sin \gamma_{\text{SF}} \\ -\cos \theta_{\text{SF}} \sin \gamma_{\text{SF}} \pm i \cos \gamma_{\text{SF}} \\ \sin \theta_{\text{SF}} \end{bmatrix} \quad (1-65)$$

(1-44)式に(1-64), (1-65)式を代入し、直線偏光、円偏光の場合の遷移振幅 t_F^0, t_F^\pm を得る。

$$\begin{aligned} t_F^0(\phi_{\text{SF}}, \theta_{\text{SF}}, \gamma_{\text{SF}}) &= \boldsymbol{\mu}_F(\mathbf{R}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{BF}}^0(\phi_{\text{SF}}, \theta_{\text{SF}}, \gamma_{\text{SF}}) \\ &= -\mu_{F,x} \sin \theta_{\text{SF}} \cos \gamma_{\text{SF}} + \mu_{F,y} \sin \theta_{\text{SF}} \sin \gamma_{\text{SF}} + \mu_{F,z} \cos \theta_{\text{SF}} \end{aligned} \quad (1-66)$$

$$\begin{aligned} t_F^\pm(\phi_{\text{SF}}, \theta_{\text{SF}}, \gamma_{\text{SF}}) &= \boldsymbol{\mu}_F(\mathbf{R}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{BF}}^\pm(\phi_{\text{SF}}, \theta_{\text{SF}}, \gamma_{\text{SF}}) \\ &= \frac{\mp e^{\pm i\phi_{\text{SF}}}}{\sqrt{2}} [\mu_{F,x} (\cos \theta_{\text{SF}} \cos \gamma_{\text{SF}} \pm i \sin \gamma_{\text{SF}}) \\ &\quad + \mu_{F,y} (-\cos \theta_{\text{SF}} \sin \gamma_{\text{SF}} \pm i \cos \gamma_{\text{SF}}) + \mu_{F,z} \sin \theta_{\text{SF}}] \end{aligned} \quad (1-67)$$

分子の向きはランダムであるとする、終状態 F の断面積 $\bar{\sigma}$ は微分断面積 $\bar{\sigma}_f(\phi_{\text{SF}}, \theta_{\text{SF}}, \gamma_{\text{SF}})$ を

立体角について積分して平均化することによって得られる。

$$\bar{\sigma}_F = \frac{1}{8\pi^2} \int d\phi_{\text{SF}} \int d\gamma_{\text{SF}} \int \sin \theta_{\text{SF}} d\theta_{\text{SF}} \bar{\sigma}_F(\phi_{\text{SF}}, \theta_{\text{SF}}, \gamma_{\text{SF}}) \quad (1-68)$$

ここで、 $\bar{\sigma}$ に寄与をするのは $|\mu_{F,x}|^2, |\mu_{F,y}|^2, |\mu_{F,z}|^2$ の項のみである。たとえば、(1-66)式の二乗

について、 $\mu_{F,x}\mu_{F,y}$ に比例する項は $\sin^2 \theta_{\text{SF}} \cos \gamma_{\text{SF}} \sin \gamma_{\text{SF}}$ に依存するため、(1-68)式の積分で 0

となる。(1-43)式に(1-66), (1-67)式を代入し、その結果を(1-68)式に代入し、 $\phi_{\text{SF}}, \gamma_{\text{SF}}$ について

積分すると、直線偏光、円偏光における、終状態 F の断面積 $\bar{\sigma}_F^0(\theta_{\text{SF}}), \bar{\sigma}_F^\pm(\theta_{\text{SF}})$ について以下の

関係式が得られる。

$$\bar{\sigma}_F^0(\theta_{\text{SF}}) \propto \bar{\sigma}_F(\parallel) \cos^2 \theta_{\text{SF}} + \bar{\sigma}_F(\perp) \frac{\sin^2 \theta_{\text{SF}}}{2} \quad (1-69)$$

$$\bar{\sigma}_F^\pm(\theta_{\text{SF}}) \propto \bar{\sigma}_F(\parallel) \frac{\sin^2 \theta_{\text{SF}}}{2} + \bar{\sigma}_F(\perp) \frac{(1 + \cos^2 \theta_{\text{SF}})}{4} \quad (1-70)$$

ただし、平行成分/垂直成分の終状態 F の断面積 $\bar{\sigma}_F(\parallel)/\bar{\sigma}_F(\perp)$ を次式のように定義する。

$$\bar{\sigma}_F(\parallel) = \left(\sum_{F'} S_{FF'}^* S_{FF'} |\langle \chi_{F'}(\mathbf{R}) | \mu_{F',z} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle|^2 + 2 \sum_{F' > F''} \text{Re}[S_{FF'} S_{FF''}^* \langle \chi_{F'}(\mathbf{R}) | \mu_{F',z} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle \langle \chi_{F''}(\mathbf{R}) | \mu_{F'',z} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle^*] \right) \quad (1-71)$$

$$\bar{\sigma}_F(\perp) = \left(\sum_{F'} S_{FF'}^* S_{FF'} \left[|\langle \chi_{F'}(\mathbf{R}) | \mu_{F',x} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle|^2 + |\langle \chi_{F'}(\mathbf{R}) | \mu_{F',y} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle|^2 \right] + 2 \sum_{F' > F''} \text{Re}[S_{FF'} S_{FF''}^* \{ \langle \chi_{F'}(\mathbf{R}) | \mu_{F',x} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle \langle \chi_{F''}(\mathbf{R}) | \mu_{F'',x} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle^* + \langle \chi_{F'}(\mathbf{R}) | \mu_{F',y} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle \langle \chi_{F''}(\mathbf{R}) | \mu_{F'',y} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle^* \}] \right) \quad (1-72)$$

ここで、終状態 F の異方性パラメータ β_F を導入すると、二次のルジャンドル多項式 $P_2(\cos \theta_{SF})$

を用いて、以下の関係式を導くことができる。

$$\bar{\sigma}_F^0(\theta_{SF}) \propto (1 + \beta_F P_2(\cos \theta_{SF})) \quad (1-73)$$

$$\bar{\sigma}_F^\pm(\theta_{SF}) \propto \left(1 - \frac{\beta_F}{2} P_2(\cos \theta_{SF}) \right) \quad (1-74)$$

$$\beta_F = \sum_F \frac{2\bar{\sigma}_F(\parallel) - \bar{\sigma}_F(\perp)}{\bar{\sigma}_F(\parallel) + \bar{\sigma}_F(\perp)} \quad (1-75)$$

(1-71), (1-72)式から、異方性パラメータ β_F には量子干渉効果が現れる。しかし、次式で定義さ

れる全異方性パラメータ β には、(1-59)式の半衝突散乱行列のユニタリー性から、量子干渉効

果は現れない。

$$\beta = \sum_F \beta_F = \frac{\sum_F \left(2|\langle \chi_{F'}(\mathbf{R}) | \mu_{F',z} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle|^2 - |\langle \chi_{F'}(\mathbf{R}) | \mu_{F',x} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle|^2 - |\langle \chi_{F'}(\mathbf{R}) | \mu_{F',y} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle|^2 \right)}{\sum_F \left(|\langle \chi_{F'}(\mathbf{R}) | \mu_{F',z} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle|^2 + |\langle \chi_{F'}(\mathbf{R}) | \mu_{F',x} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle|^2 + |\langle \chi_{F'}(\mathbf{R}) | \mu_{F',y} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle|^2 \right)} \quad (1-76)$$

(1-76)式より、 β の値は遷移モーメントが z 成分のみの極限で+2であり、 x, y 成分のみの極限

で-1である。 β は生成物の SF 座標系の Z 軸に対する角度分布を表す指標である。

(1-69), (1-70)式を θ_{SF} について積分し、(1-53)式の比例定数を考慮すると、終状態の断面積

$\bar{\sigma}_F^0, \bar{\sigma}_F^\pm$ の表式が得られる。

$$\bar{\sigma}_F^0 = \bar{\sigma}_F^\pm = \frac{4\pi^2\omega}{3c}(\bar{\sigma}_F(\parallel) + \bar{\sigma}_F(\perp)) \quad (1-77)$$

このように、終状態の断面積にも、量子干渉効果は現れる。しかし、すべての終状態について和をとった生成物の全断面積 $\bar{\sigma}$ には、(1-59)式の半衝突散乱行列のユニタリー性より、量子干渉効果が現れない。

$$\bar{\sigma} = \sum_F \bar{\sigma}_F^0 = \sum_F \bar{\sigma}_F^\pm = \frac{4\pi^2\omega}{3c} \sum_F |\langle \chi_F(\mathbf{R}) | \boldsymbol{\mu}_{FI}(\mathbf{R}) | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle|^2 = \sigma \quad (1-78)$$

(1-78)式より、生成物の全断面積と吸収全断面積は等しい。後の議論のために、「積分された遷移モーメント」を次式で定義する。

$$\mathbf{M}_F = \langle \chi_F(\mathbf{R}) | \boldsymbol{\mu}_F(\mathbf{R}) | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle \quad (1-79)$$

(1-79)式の積分された遷移モーメントを用いると、光励起振幅(1-42)は次のように書くことができる。

$$T_{FI}(\hat{\mathbf{n}}) = \mathbf{M}_F \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \quad (1-80)$$

1-4-3 orientation parameter

(1-55)式で説明した通り、orientation は $(\boldsymbol{\varepsilon}^* \times \boldsymbol{\varepsilon})$ に依存する 1 階のテンソル量として定義される。仮に、電場の分極ベクトルが実である場合、 $\boldsymbol{\varepsilon}^* = \boldsymbol{\varepsilon}$ であるため、orientation は 0 である。つまり、(1-62)式で電場の分極ベクトルが定義される直線偏光の場合、orientation は観測されない。一方、(1-63)式で電場の分極ベクトルが定義される円偏光の場合、非 0 の値を持ちうる。

一般に、全角運動量 \mathbf{J} の orientation parameter $O^{(J)}$ は、 \mathbf{J} の特定の軸（ここでは SF 座標系の Z 軸とする）成分の期待値として、次式で定義される[9]。

$$O^{(J)} = \langle \frac{J_z}{|J|} \rangle = \sum_{M_J^{\text{SF}}} \frac{M_J^{\text{SF}}}{\sqrt{J(J+1)}} \rho_{M_J^{\text{SF}} M_J^{\text{SF}}}^{(J)}. \quad (1-81)$$

ICN の光分解実験において、CN の全角運動量の orientation parameter $O^{(J)}$ が測定されてきた。この場合の $J_z \equiv M_J^{\text{SF}}$ は、CN の全角運動量 J の空間固定(SF)座標系の Z 軸成分で、 $\rho_{M_J^{\text{SF}} M_J^{\text{SF}}}^{(J)}$ はそれぞれ M_J^{SF} に見出される、 $\sum_{M_J^{\text{SF}}} \rho_{M_J^{\text{SF}} M_J^{\text{SF}}}^{(J)} = 1$ で規格化された相対分布である。つまり、 J と Z 軸がなす角を θ_J とすると、 $O^{(J)}$ はその余弦 $\cos \theta_J$ であり、-1 から 1 の値をとる。Zare らは orientation parameter $C(N)$ を、励起光として右回り円偏光とした場合の強度と左回り円偏光を用いた場合の強度の差として定義した[10]。定義こそ違うものの、 $O^{(J)}$ と $C(N)$ は同一である。そこで、本論文では orientation parameter の記号を $C(N)$ で統一する。

第二章 背景

本章では、2-1 で、ICN 分子の光解離反応を考えるうえで前提となる、ICN 分子の分子軌道 (MO), 励起状態についてまとめる。2-2 で、今までの ICN 分子の光解離反応に関する報告をまとめる。それらを踏まえて、2-3 で本論文の目的をまとめる。

2-1 ICN 分子の Molecular orbitals (MOs)

I について 5s, 5p 軌道に、C, N について 2s, 2p 軌道に収容される価電子のみを考えると、ICN 分子は 12 軌道 16 電子系である。12 個の軌道をエネルギーの低いほうから、 $\sigma'(2s), 5sI, \sigma', \sigma, \pi_x, \pi_y, n_x, n_y, \sigma^*, \pi_x^*, \pi_y^*, \sigma'^*$ とラベルする。ただし、それぞれは C, N の 2s 軌道の結合性 σ 軌道, I の 5s 軌道, CN の 2p 軌道の結合性 σ 軌道, C-I の結合性 σ 軌道, CN の縮重した結合性 π_x 軌道, π_y 軌道, I の縮重した非結合性 5px 軌道, 5py 軌道, C-I の反結合性 σ^* 軌道, CN の縮重した反結合性 π_x^* 軌道, π_y^* 軌道, CN の反結合性 σ^* 軌道である。図 4 のように、 $\sigma', \sigma, \pi_x, \pi_y, n_x, n_y, \sigma^*, \pi_x^*, \pi_y^*$ の 9 つの軌道を配置間相互作用(CI)法の活性空間とする。

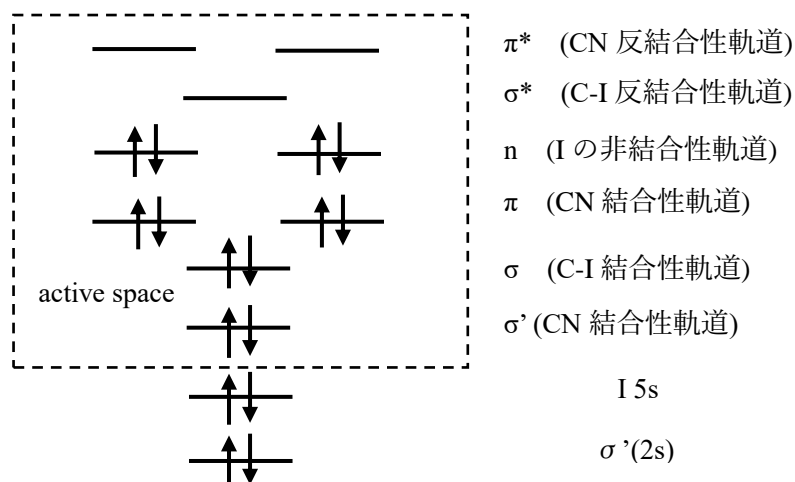


図 4 : ICN の MO と活性空間

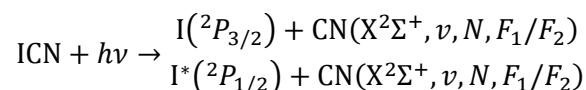
基底状態の電子配置は $(\sigma')^2(\sigma)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(n_x)^2(n_y)^2$ であり、 $X^1\Sigma_{0+}$ 状態である。電子状態のラベルは Hund's case (a)[2]の場合、原子の場合の項記号 $^{2S+1}L_J$ にならい主配置の角運動量を用いて、 $S_{\text{ICN}}\Lambda_{\text{ICN}}\Omega_{\text{ICN}}$ と表記する。ただし、 S_{ICN} は ICN のスピン角運動量、 Λ_{ICN} は ICN の電子の全軌道角運動量の分子軸射影値、 Ω_{ICN} は ICN の電子の全角運動量の分子軸射影値である。

$\tilde{\text{A}}$ -band 励起に重要な励起配置は $n_x \rightarrow \sigma^*$, $n_y \rightarrow \sigma^*$ の励起による $^1\Pi$, $^3\Pi$ 状態と $\sigma \rightarrow \sigma^*$ の励起による $^3\Sigma^+$ 状態である。このうち、 $^3\Sigma^+$ 状態は FC 領域において高エネルギーであるため、一部の議論を除いて無視する。 $^3\Pi$ 状態は、I の強いスピン軌道相互作用(SOI)により分裂し、電子の全角運動量の分子軸射影値 Ω_{ICN} で区別される $^3\Pi_{0+}$, $^3\Pi_{0-}$, $^3\Pi_1$, $^3\Pi_2$ 状態に分裂する。

これらのうちスピン許容遷移であるのは $^1\Pi_1$ 状態のみである。しかし、スピン軌道相互作用によって、 $^3\Pi_{0+}$ 状態には、 $X^1\Sigma_{0+}$ 状態と $^1\Sigma_{0+}(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ 状態が混合する。また、 $^3\Pi_1$ 状態には $^1\Pi_1$ 状態が混合する。このようなことから、ICN 分子の $\tilde{\text{A}}$ -band 光解離反応において、 $^3\Pi_1$, $^3\Pi_{0+}$, $^1\Pi_1$ の3つの励起状態への光吸収が可能であると考えられている。

2-2 ICN 分子の光解離反応

ICN 分子の $\tilde{\text{A}}$ -band 光解離反応(励起波長 $\lambda=210\text{-}320$ nm)は、実験的にも理論的にも盛んに研究がなされてきた。実験的に、以下の2つの解離チャンネルが知られている。



ここで I^* は spin-orbit 励起した $^2P_{1/2}$ 状態の I 原子、また、 $v, N, F_1/F_2$ は生成物 CN の振動準位、回転準位、回転微細構造準位である。回転微細構造準位については後で詳細を述べる。以降、基底状態の I が生じる解離チャンネルを I チャンネル、スピン軌道励起した I^* が生じる解離チャ

ネルを I*チャンネルと呼ぶ。図 5 は共線構造のポテンシャルエネルギーカーブ(PEC)である[5]。

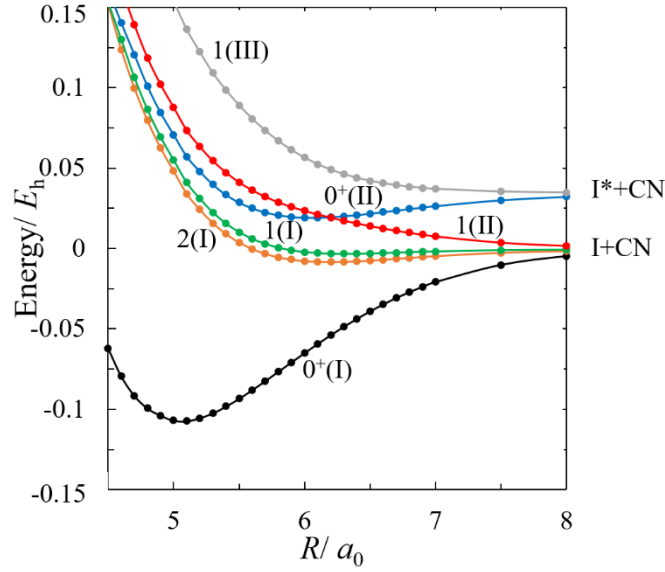


図 5: 共線構造の PEC[11]

この共線構造の図では、Hund's case (c)[2]に従って、エネルギーの低いほうから数えて I 番目の Ω_{ICN} の状態を $|\Omega_{\text{ICN}}(\text{I})\rangle$ とラベルする。また、エネルギー 0 は基底状態の解離極限での I チャンネルのエネルギーとしている。Franck-Condon (FC) 領域において、 $0^+(\text{I}), 2(\text{I}), 1(\text{I}), 0^+(\text{II}), 1(\text{II}), 1(\text{III})$ の主成分は $X^1\Sigma_{0+}, {}^3\Pi_2(n \rightarrow \sigma^*), {}^3\Pi_1(n \rightarrow \sigma^*), {}^3\Pi_{0+}(n \rightarrow \sigma^*), {}^1\Pi_1(n \rightarrow \sigma^*), {}^3\Sigma_1^+(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ である。図 5 のように、 $R=6.2$ bohr 付近 (R は CN の重心と I の距離。図 1 参照) に円錐交差点が、 $0^+(\text{II}), 1(\text{II})$ 間に存在する。

ICN 分子は直線分子であるにも関わらず、I チャンネル、I*チャンネルともに生成物 CN は回転励起しており、かつ、それらの回転準位 N の分布は I/I*チャンネルに顕著に依存する[12-14]。

この CN の回転励起は、Franck-Condon (FC) 領域において \tilde{A} バンドに含まれる電子励起状態の PES が、 $\angle \text{ICN}$ の変角によって大きく安定化する、つまり回転励起を引き起こすトルクを持

つためである[15-17]。

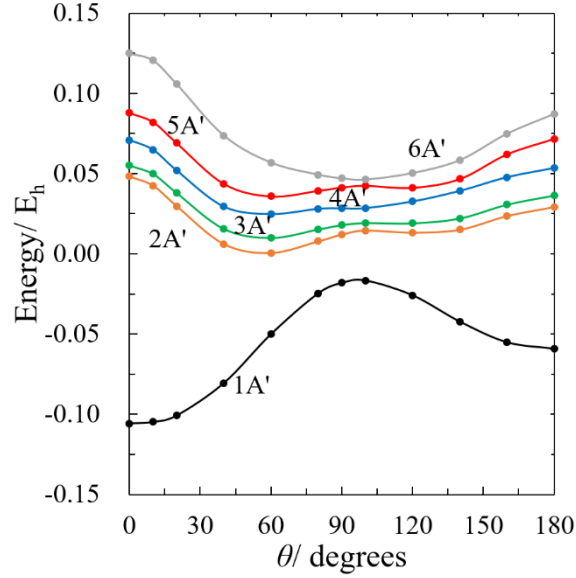


図 6: $R=5 a_0$ における変角の PEC[18]

図 6 は平衡核配置 $R=5 a_0$ における、変角に対する PEC である[18]。屈曲構造では ICN 分子面に対する鏡映のみが対称操作であるため、状態は C_s 点群の既約表現である A' , A'' とラベルされる。直線構造の状態のラベルとの対応は $1A'$ ($X^1\Sigma_0^+$), $2A'/1A''$ ($^3\Pi_2$), $3A'/2A''$ ($^3\Pi_1$), $3A''$ ($^3\Pi_0$), $4A'$ ($^3\Pi_0^+$), $5A'/4A''$ ($^1\Pi_1$), $5A''$ ($^3\Sigma_0^+$), $6A'/6A''$ ($^3\Sigma_1^+$) である。

生成物 CN の電子状態は $X^2\Sigma^+$ であり、その回転準位はスピン回転相互作用(SRI)の影響により、全角運動量 $J=N+1/2, N-1/2$ の回転微細構造準位 F_1, F_2 状態に分裂する[12-14, 19-21]。スピン回転相互作用はスピン回転定数 γ を用いて $H^{SR} = \gamma \mathbf{N} \cdot \mathbf{S}$ で与えられる。CN のスピン回転定数の実験値は $7.2977 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ である[22]。つまり、CN が回転している限り、非常に小さい値であるが有限なエネルギー差

$$\Delta = E\left(F_1: J = N + \frac{1}{2}\right) - E\left(F_2: J = N - \frac{1}{2}\right) = \gamma\left(N + \frac{1}{2}\right) \quad (2-1)$$

が存在する[2,23]。 F_1/F_2 の縮重度はそれぞれ $2N+2, 2N$ であるため、 N が大きい極限で、統計分布比は 1:1 に近づく。しかし、過去の詳細な光解離実験[12-14, 19-21]によって、各回転準位 N の F_1/F_2 準位分布は非統計的であり、さらに、その分布 $P(F_1), P(F_2)$ を用いて定義される指標 $f(N)$ [20]

$$f(N) = \frac{P(F_1) - P(F_2)}{P(F_1) + P(F_2)} \quad (2-2)$$

は、図 7 に示すように、励起波長 λ と回転準位 N の値に系統的に依存するという興味深い結果が得られているが、この現象の詳細は未解決のままである。この非統計分布は BrCN 分子の光解離反応でも観測されている[24, 25]。この現象について、「一つの PES 上に生じた解離波束が、解離の途中の Coriolis 相互作用に起因する非断熱遷移によって分岐し、再度同一の解離極限に相関するため、量子干渉効果が $f(N)$ に現れる」といったモデルが Child と Zare ら[20]によって提唱されたが、それは Morokuma ら[13]が ab initio ポテンシャル面 (PES) を報告する前であった。そこで、励起状態の PES の計算結果を踏まえたそのモデルの妥当性の検討と、その結果によっては、新たなモデルを考えることが必要になる。

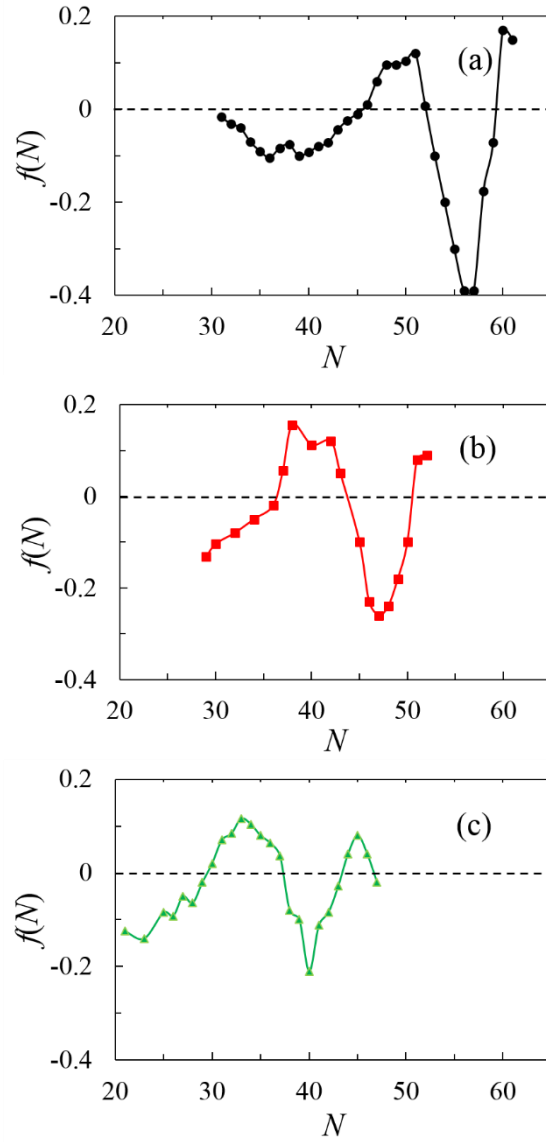


図 7: Zare による $f(N)$ の実験結果: (a) $\lambda = 249$ nm, (b) $\lambda = 266$ nm, (c) $\lambda = 281.5$ nm [20]

先に述べた通り、量子干渉効果が $f(N)$ の振る舞いを決めていると考えられてきた[20, 21]。

過去 20 年間で、二原子分子の光解離などで、解離の途中の非断熱遷移を通して、複数の PES

上に同時に生じた解離波束間の量子干渉効果が、様々な物理量に現れることが示されてきた。

[1, 7, 26, 27]そこで、まず図が示すように、円錐交差に起因する非断熱遷移を通して、 $4A'$ と

$5A'$ の PES 上に同時に生じた解離波束間の量子干渉効果が、指標 $f(N)$ に現れるモデルを考え

た。しかし、Franck-Condon (FC) 領域から、円錐交差点までの $4A'$ と $5A'$ の位相差の計算から、

指標 $f(N)$ の N に対する激しい振動の振る舞いを再現することはできなかった。そこで、Freed と Band によって指摘された[28]、解離の漸近領域における、角運動量の再結合に起因する非断熱遷移に着目した。特に ICN の場合の角運動量の再結合は Zare らによって指摘された[20, 21]。

Y. Amatatsu, S. Yabushita, K. Morokuma (AYM) は、電子状態計算により、 \tilde{A} -band 光解離反応に関与するポテンシャルエネルギー曲面 (PES) だけでなく、基底状態の平衡構造における励起状態への遷移モーメント (TDM) μ も計算し、それらの振動子強度の比を ${}^3\Pi_1: {}^3\Pi_{0+}: {}^1\Pi_1 = 0.06: 0.66: 0.28$ と報告した[16]。その後、彼らの PES と TDM を用いた動力学計算によって、吸収断面積と回転角運動量のチャンネル依存性は概ね再現された[29-31]。しかし、Wang ら[29] や Qian ら[17]によって計算された異方性パラメータと分岐比は、実験結果を十分に再現していない。

これまで ICN のような直線三原子分子においては、直線構造あるいはわずかに \angle ICN が曲がった構造における光励起によって、その分解反応が開始されると考えられてきた。このため、ICN の \tilde{A} -band 励起のうち、正の β 値を生み出す平行成分は ${}^3\Pi_{0+}$ ($4A'$) 状態への、また負の β 値を生み出す垂直成分は ${}^1\Pi_1$ ($5A'$, $4A''$) 状態への電子励起に起因するとされてきた。しかしながら、以前 ICN において Dzegilenko らによって指摘された TDM の核座標依存性に基づく non-Condon 効果 [32]や、類似 16 電子系直線三原子分子である OCS 分子において指摘された bending motion による non-Condon 効果の重要性 [33]、および同じ吸収帯に複数の電子励起状態が含まれる場合のコヒーレント励起の重要性を考え合わせると、上で述べた電

子励起状態と β 値を対応させる議論は単純すぎる可能性がある。実際、我々の準備的な計算において、ICN 分子の遷移モーメントには顕著な θ 依存性があることが分かった。特に ICN の変角振動の固有波数は 304 cm^{-1} と小さい[34]ため、始状態の変角振動励起分布は大きい。すなわち、変角振動による non-Condon 効果が、吸収断面積などの観測量に強く現れる可能性がある。先に上げた動力学計算は、Dzegilenko らによるものを除き、AYM による平衡核配置における TDM の比を、座標非依存つまり Condon 近似のもとで使って計算したものである。さらに TDM は、有効内殻ポテンシャル(ECP)よりもモデルコアポテンシャル(MCP)を使って[35]、さらには応答量(resp)型[36]などいくつかの計算手法を用いて計算するのが、その数値的信頼性の確認のために有効である。

図 8 は Zare らによって報告された[10]、生成物 CN の回転角運動量の空間異方性である orientation parameter $C(N)$ を示す。 $C(N)$ と I*チャンネルの量子収率 Φ_{I^*} がよく似た N 依存性を示すこと、さらに、エネルギー的に I*チャンネルに相関しない CN($v=2$)の正味の orientation parameter が 0 であることから、I 原子のスピン軌道相互作用を伴った CN の回転と電子のスピン角運動量の結合が重要であることが指摘された[10]。

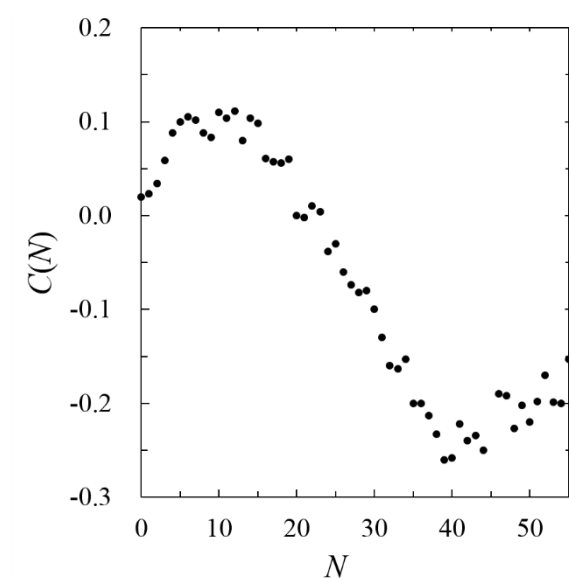


図 8: Zare らによる orientation parameter $C(N)$ の実験結果[10]

Hall らは、Frequency modulation spectroscopy を用いた CN の bipolar moment の詳細を報告している[37-39]。特に、 $\lambda=248$ nm における I チャンネルの high- N component は平行遷移が支配的であると指摘している[37,39]。加えて、orientation parameter O が I/I*チャンネルごと、回転微細構造 F_1/F_2 準位ごとに報告され、 F_1/F_2 準位間で O に顕著な差はないが、I/I*チャンネルで O の符号が逆転することが指摘された[38]。

2-3 目的

2-2 でまとめた ICN 分子の光解離反応に関する実験的、理論的研究結果を踏まえて、本論文の目的を以下のように設定した。

- (1) 「量子干渉効果」によって回転微細構造準位分布差 $f(N)$ の振る舞いを理解するために、
 - (1-1) 漸近領域の PES を支配している I と CN 間の相互作用を調べる。特に Chen[40]が指摘した、CN の双極子と I の四重極子間の相互作用の詳細を調べる。
 - (1-2) 解離の進行に伴う、

支配的な相互作用の移り変わりを踏まえて、漸近領域における非断熱遷移のモデルを新たに立てる。解離の漸近領域において、PES の θ 依存性は小さく、CN の回転量子数はよい量子数になっている。そこで、回転微細構造準位分布を考えるため、電子状態と CN の回転運動の直積を断熱/透熱状態として定義し、I と CN の重心間の距離のみをパラメータとして、非断熱遷移を定式化する。上記の回転運動を断熱/透熱状態に含めた表現は、Nakamura が定義した dynamical state 表現[41]である。(1-3) 半古典的な議論によって、回転微細構造準位分布差 $f(N)$ を定式化し、量子干渉項を計算することによって、理論的に回転微細構造準位分布差 $f(N)$ の振る舞いを定性的に理解する。

次に、(2) 「量子干渉効果」によって CN 分子の回転角運動量の異方性である orientation parameter $C(N)$ の振る舞いを理解するために、(2-1) ICN 分子の光解離反応の定量的な理解に向けて、モデルコアポテンシャル(MCP)とそれに付随する基底関数[42]に変更し、新たにポテンシャルエネルギー曲面(PES)と遷移双極子モーメント(TDM)を計算する。TDM は、電子座標の和を演算子として計算される Hellman-Feynman (H-F)型に加えて、電場応答量として計算される resp 型[36]で計算する。そして、Miller の半古典的初期値表示(SC-IVR)法[43-45]によって、TDM の R, θ 依存性(non-Condon 効果)を考慮して吸収全断面積を計算し、PES と TDM の妥当性を確かめる。さらに、顕著な non-Condon 効果の由来を、自然軌道(NO)解析によって理解する。(2-2) ICN 分子の光解離反応においては $^3\Pi_1$, $^3\Pi_{0+}$, $^1\Pi_1$ に同時に生じた解離波束間の量子干渉効果が本質的に重要であるといわれてきた。一方、電子状態的に類似した CH_3I の光解離反応では、コヒーレント励起による干渉効果の重要性は、Freed らの論文[46]以外では、

ほとんど議論されていない。そこで、ICN と CH_3I の光解離反応を比較することにより、ICN 分子の光解離反応で本質的に重要な化学的性質を明らかにする。(2-3) CN 分子の回転角運動量の異方性である orientation parameter $C(N)$ の理論表式を、 $f(N)$ と同様に半古典的に導出し、その振る舞いを理解する。そして、non-Condon 効果を踏まえて $f(N)$ と $C(N)$ の定式化を行い、non-Condon 効果の重要性を明らかにする。

第三章 計算方法

この章では、本論文で用いられた理論計算の方法をまとめた。3-1 で、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)や遷移双極子モーメント(TDM)といった電子状態計算の方法をまとめた。3-2 で、光解離吸収全断面積の計算に用いた半古典的初期値表示(SC-IVR)法の方法と、Feynman の伝播演算子の半古典的表現をまとめた。

3-1 電子状態計算

本研究では、Sekiya らによって報告されている model core potentials (MCPs) と基底関数[42] を I について用いた。C, N 分子については Dunning の cc-pVTZ 基底[47] (10s5p2d1f) / [4s3p2d1f] を用いた。分子軌道を、 $^1\Sigma^+ : ^3\Pi_x(n \rightarrow \sigma^*) : ^3\Pi_y(n \rightarrow \sigma^*) : ^1\Pi_x(n \rightarrow \sigma^*) : ^1\Pi_y(n \rightarrow \sigma^*) : ^3\Sigma^+(\sigma \rightarrow \sigma^*) = 1:3:3:1:1:3$ の重みをもつ状態平均 state average-multiconfigurational self-consistent field (SA-MCSCF) 法によって決定し、縮約スピン軌道配置間相互作用(cont-SOCI)法[15]によって PES を計算した。スピン軌道相互作用(SOI)は、1 電子 Breit-Pauli 型演算子を用い、各原子の実験的な SO 分裂エネルギーを再現するように、それらの有効核電荷を決定した[27]。PES の計算において、cont-SOCI 法の計算に含める spin-free (SF) 状態は、 $I + \text{CN}(X^2\Sigma^+)$ に相関する $^1\Sigma^+, ^3\Pi(n \rightarrow \sigma^*), ^1\Pi(n \rightarrow \sigma^*), ^3\Sigma^+(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ と、 $I + \text{CN}(A^2\Pi)$ に相関する $^3\Sigma^+(n \rightarrow \pi^*), ^1,3\Pi(\pi \rightarrow \sigma^*), ^1,3\Delta(n \rightarrow \pi^*), ^1\Sigma^+(\sigma \rightarrow \sigma^*), ^1,3\Sigma^-(n \rightarrow \pi^*)$ とした。

TDM は cont-SOCI 法ならびに非縮約スピン軌道配置間相互作用(SOCI)法による波動関数を用いて計算した。cont-SOCI 法では、まずスピン軌道相互作用(SOI)を除いた Spin-Free (SF) ハミルトニアンの CI 問題から、Spin-free(SF) CI 状態を得る。そして、対称性適合した

スピン波動関数と SFCI 関数の直積を基底とする、SOI を含んだハミルトニアンの固有値問題から断熱ポテンシャルエネルギーを得る。一方、SOC1 法では、SOI をあらわに含んだハミルトニアンを対称性適合したスピン波動関数と電子配置関数の直積を基底とする CI 固有値問題から、SOC1 波動関数と断熱ポテンシャルエネルギーを一段階で得る。TDM の計算において、cont-SOC1 法の計算に含める Spin-free (SF)状態としては $I + CN(X^2\Sigma^+)$ に関連する $^1\Sigma^+, ^3\Pi(n \rightarrow \sigma^*), ^1\Pi(n \rightarrow \sigma^*), ^3\Sigma^+(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ とした。遷移モーメントの行列要素の計算方法として、通常の電子座標の和を演算子に使う H-F 型 TDM μ_{JI}^{H-F} と、resp 型の TDM μ_{JI}^{resp} [36] を用いて比較した。

$$\mu_{JI}^{HF}(R, \theta) = \langle \Psi_J | \mathbf{r} | \Psi_I \rangle \quad (3-1)$$

$$\mu_{JI}^{Resp}(R, \theta) = (E_J - E_I) \left\{ \sum_K C_{KI} \frac{\partial C_{KJ}}{\partial \mathbf{e}} + \sum_{i,j} \langle \phi_i | \frac{\partial \phi_j}{\partial \mathbf{e}} \rangle \rho_{ij}^{IJ} \right\} \quad (3-2)$$

ここで、 $\Psi_{I,J}$ は電子状態 I, J の CI 波動関数、 \mathbf{r} は電子の座標の和、 \mathbf{e} は数値微分に用いる静電場ベクトル、 $E_{I,J}$ は電子状態 I, J のエネルギー固有値、 C_{KI} は電子状態 I の K 番目の配置関数の CI 係数、 $\phi_{i,j}$ は分子軌道、 ρ_{ij}^{IJ} は電子状態 I, J 間の遷移密度行列である。 R, θ は Jacobi 座標系における I と CN の重心間の距離、 CN 軸の解離軸に対する天頂角（図 1）である。

我々は、遷移モーメントの顕著な θ 依存性を考察するため、 CN の変角による natural orbital (NO) の混合を評価した。そこでは、各状態に共通する SA-MCSCF MO を使って SOC1 法で得られた $4A'$, $5A'$ 状態の密度行列を対角化し、状態ごとの NO を計算し、比較することで、含まれる分極効果や電子相関効果の状態依存性の理解を試みた。

MCP に関する積分は GAMESS プログラム[48]を、その他は COLUMBUS プログラム[49]

を用いて計算された。

3-2 半古典的初期値表示 (SC-IVR)法

本節では、吸収全断面積の計算に用いられた、半古典的動力学計算方法である、Miller の半古典的初期値表示(SC-IVR)法をまとめた。3-2-1 で SC-IVR 計算の基礎である、Feynman の伝播演算子の半古典的表現を導出した。さらに、Feynman の伝播演算子の初期値表示法と Herman-Kluk の半古典的伝播演算子についてまとめた。3-2-2 で、古典的軌跡計算および非断熱遷移を含めた古典的軌跡計算方法をまとめた。3-2-3 で、4A' と 5A' 間の円錐交差に起因する非断熱遷移を考慮した、SC-IVR 法における吸収断面積の計算方法をまとめた。

3-2-1 Feynman の伝播演算子の半古典表示

本節では、文献[50]を参考に、本論文の動力学計算の基礎である、Feynman の伝播演算子の半古典表現を導出する。

量子論において、時刻 0 において座標 q にある系が、時刻 t において q' へ至る伝播演算子 $K(q', q)$ は次式で与えられる。

$$K(q', q) = \langle q' | e^{-iHt} | q \rangle \quad (3-3)$$

時間 t を N 等分し、 N 個の座標に関する完備関係式

$$\int |q_i\rangle \langle q_i| dq_i = 1 \quad (3-4)$$

を(3-4)式に代入すると次式が得られる。

$$K(q', q) = \int dq_1 \cdots dq_N \langle q' | e^{-iH\Delta t} | q_N \rangle \cdots \langle q_2 | e^{-iH\Delta t} | q_1 \rangle \langle q_1 | e^{-iH\Delta t} | q \rangle \quad (3-5)$$

ただし、 $\Delta t = t/N$ と定義した。簡単な例として、1 粒子ハミルトニアン

$$H = T + V = \frac{p^2}{2m} + V(q) \quad (3-6)$$

を考える。ただし、 p, m, V は q に共役な運動量、粒子の質量、ポテンシャルエネルギーである。本来 p, q は交換しないが、分割数 N を十分に大きくすれば、交換子の項は最低次でも Δt^2 に比例するため無視できる。すなわち、次式が近似的に成り立つ。

$$e^{-iH\Delta t} = e^{-iT\Delta t} \cdot e^{-iV\Delta t} \quad (3-7)$$

$\langle q_2 | e^{-iH\Delta t} | q_1 \rangle$ に(3-7)式と運動量と座標の完備関係式を代入し、積分を実行すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \langle q_2 | e^{-iH\Delta t} | q_1 \rangle &= \int \int \int \langle q_2 | p \rangle \langle p | e^{-ip^2\Delta t/2m} | p' \rangle \langle p' | q \rangle \langle q | e^{-iV\Delta t} | q_1 \rangle dq dp dp' \\ &= \left(\frac{m}{2\pi i \Delta t} \right)^{1/2} e^{-iV(q_1)\Delta t} e^{im \frac{(q_2 - q_1)^2}{2\Delta t^2}} \end{aligned} \quad (3-8)$$

ただし、以下の関係式

$$\langle q_2 | p \rangle = \frac{e^{ipq_2}}{\sqrt{2\pi}}, \quad \langle p' | q \rangle = \frac{e^{-ip'q}}{\sqrt{2\pi}} \quad (3-9)$$

$$\langle q | q_1 \rangle = \delta(q - q_1), \quad \langle p | p' \rangle = \delta(p - p') \quad (3-10)$$

を用いて、ガウス型関数の Fourier 変換を実行した。 $\Delta t \rightarrow 0$ の極限で

$$m \frac{(q_2 - q_1)^2}{2\Delta t^2} = \frac{m}{2} \dot{q}^2 \quad (3-11)$$

が成り立つので、次の表式が得られる。

$$\langle q_2 | e^{-iH\Delta t} | q_1 \rangle = \left(\frac{m}{2\pi i \Delta t} \right)^{1/2} e^{iL\Delta t} \quad (3-12)$$

ただし、 L は次式で定義されるラグランジアンである。

$$L = \frac{m}{2} \dot{q}^2 - V(q) \quad (3-13)$$

(3-5)式に(3-12)式と作用の定義

$$S = \int^t L(t') dt' \quad (3-14)$$

を代入し、すべての経路について和をとると、Feynman の伝播演算子の表式が得られる。

$$K(q', q) = \left(\frac{m}{2\pi i t} \right)^{1/2} \sum_{\text{all path}} e^{iS(q, q', t)} \quad (3-15)$$

(3-15)式の Feynman の伝播演算子の半古典的近似の表式 $K^{\text{SC}}(q', q)$ は、古典的経路周りの 2 次の汎関数の変分をつけた経路積分の和で近似して得られる。

$$K^{\text{SC}}(q', q) = \left(\frac{m}{2\pi i t} \right)^{1/2} \sum_{\text{all classical path}} e^{i\left(S + \delta S + \frac{\delta^2 S}{2}\right)} \quad (3-16)$$

古典経路では、1 次の変分 δS は 0 である。二次の変分は、モノドロミー行列 $-\frac{\partial^2 S}{\partial q' \partial q}$ を用いて

表現することができ、半古典的な Feynman 伝播演算子は次式で与えられる。

$$K^{\text{SC}}(q', q) = \left(\frac{1}{2\pi i} \right)^{1/2} \sum_{\text{all classical path}} \sqrt{\det \left[-\frac{\partial^2 S}{\partial q' \partial q} \right]} e^{iS} \quad (3-17)$$

作用について微分を実行すれば、次の関係式が得られる。

$$-\frac{\partial^2 S}{\partial q' \partial q} = \left(\frac{\partial p}{\partial x'} \right) = \left(\frac{\partial x'}{\partial p} \right)^{-1} \quad (3-18)$$

最右辺 $\left(\frac{\partial x'}{\partial p} \right)^{-1}$ の表式は、最終位置 x' の初期運動量 p に対する敏感さの逆数を表現する。

(3-17)式に(3-18)式を代入すると、状態 i から状態 f への相関関数 $\xi_{fi}(t) = \langle \Phi_f | e^{-iHt} | \Phi_i \rangle$ は次式のように計算される。

$$\begin{aligned} \xi_{fi}(t) &= \langle \Phi_f | e^{-iHt} | \Phi_i \rangle = \int dx_1 dx_2 \Phi_f^*(x_2) \langle x_2 | e^{-iHt} | x_1 \rangle \Phi_i(x_1) \\ &= \int dx_1 dx_2 \Phi_f^*(x_2) \left[2\pi \left| \frac{\partial x_2}{\partial p_1} \right| \right]^{-1/2} e^{iS} \Phi_i(x_1) \end{aligned} \quad (3-19)$$

(3-19)式の積分は初期座標と終座標について実行される。初期座標は任意に決められるが、すべての終座標を見つけ出すことは難しい。そこで、変数変換

$$dx_2 = dp_1 \left| \frac{\partial x_2(x_1, p_1)}{\partial p_1} \right| \quad (3-20)$$

を行う。ここで、 $x_2(x_1, p_1)$ は (x_1, p_1) を初期条件とした、時刻 t における座標である。(3-20)

式を(3-21)式に代入すると初期値表示の相関関数が得られる。

$$\xi_{fi}(t) = \int dx_1 dp_1 \Phi_f^*(x_2(x_1, p_1)) \left[\frac{\partial x_2(x_1, p_1)}{\partial p_1} / 2\pi \right]^{1/2} e^{iS_t(x_1, p_1)} \Phi_i(x_1) \quad (3-21)$$

本論文では、Herman-Kluk[51]によって導出された、半古典的 Feynman 伝播演算子を用いた。この伝播演算子は(3-22)式のように、初期値表示し、状態をガウス分布させる演算子である。

$$K^{SC}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) = (2\pi)^{-N_{df}} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{p}_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{q}_0 g_{q_t, p_t}(\mathbf{q}') C_t(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0) e^{iS_t(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)} g_{q_0, p_0}(\mathbf{q})^* \quad (3-22)$$

\mathbf{q}, \mathbf{q}' は N_{df} 次元座標である。 $\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0$ は軌跡の初期値である。 $g_{q_t, p_t}(\mathbf{q}')$ はコヒーレント状態であり、次の式で与えられる。

$$g_{q_0, p_0}(\mathbf{q}) = \prod_{j=1}^N \left(\frac{2\gamma(j)}{\pi} \right)^{1/4} \exp(-\gamma(j)[q(j) - q_0(j)]^2 + ip_0(j)[q(j) - q_0(j)]) \cdot \quad (3-23)$$

$g_{q_t, p_t}(\mathbf{q})$ も同様の式で与えられる。 $C_t(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)$ は安定性行列から計算される M 行列より得られる。

$$C_t(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0) = \sqrt{\det[\mathbf{M}]} \quad (3-24)$$

M 行列の j, k 成分 $M(j, k)$ は monodromy matrix の要素の線形結合で次の式で与えられる。

$$M(j, k) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial q_t(k)}{\partial q_0(j)} + \frac{\gamma(j)}{\gamma(k)} \frac{\partial p_t(k)}{\partial p_0(j)} - \frac{1}{2i\gamma(k)} \frac{\partial p_t(k)}{\partial q_0(j)} - 2i\gamma(j) \frac{\partial q_t(k)}{\partial p_0(j)} \right) \quad (3-25)$$

(3-22)式の伝播演算子を時間発展させることによって、終状態の波動関数を半古典的に求められる。

3-2-2 SC-IVR 法による吸収全断面積の計算

本論文において、TDM の non-Condon 効果とポテンシャルの非調和性を考慮した、Miller らの SC-IVR 法[43-45]によって、吸収全断面積を計算した。本節では、SC-IVR 法の概要をまと

めた。

前節の(3-22)式の半古典的 HK 伝播演算子 $K_t^{SC}(\mathbf{q}', \mathbf{q})$ を用いると、時刻 t における波動関数は、次のように表現できる。

$$\Psi_t(\mathbf{q}') = \int d\mathbf{q} K_t^{SC}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \Psi_0(\mathbf{q}) \quad (3-26)$$

ここで $\Psi_0(\mathbf{q})$ は初期波動関数であり、始状態の振動波動関数と遷移モーメントの $s=(x, y, z)$ 成分の $\mu_{k,s}(R, \theta)$ を用いて次の式で与えられる

$$\Psi_0(\mathbf{q}) = \sum_{k,s} \Psi_0^{k,s}(\mathbf{q}) = \sum_{k,s} \mu_{k,s}(R, \theta) \psi^{\text{str}}(R) \psi^{\text{bend}}(\theta) \phi_k(\mathbf{x}) \quad (3-27)$$

ただし、 $\psi^{\text{str}}(R), \psi^{\text{bend}}(\theta)$ は伸縮、変角振動の波動関数である。 $\phi_k(\mathbf{x})$ は Stock and Thoss によって導入された電子状態 k の電子振動波動関数で、状態 k のみ振動励起し他の準位は基底状態の振動波動関数の積で表現される[52]。ここでは中間状態として、 $4A'(^3\Pi_{0+}), 5A', 4A''(^1\Pi_1), 3A', 2A''(^3\Pi_1)$ を考慮し、電子透熱状態を 1, 2, 3, 4, 5 とラベルした。

$$\phi_k(\mathbf{x}) = \sqrt{2} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{F/4} x_k e^{-\frac{1}{2}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{x})} \quad (3-28)$$

F は電子状態の数である。ここで、 $\phi_k(\mathbf{x})$ は電子状態計算によって得られた電子波動関数 $\Phi_K(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ((1-3)式参照)とは別物である。電子デカルト座標 \mathbf{x} は、古典的軌跡計算では考慮することができない、非断熱遷移を考慮するために導入されるパラメータである。(3-28)式で与えられる $\phi_k(\mathbf{x})$ が電子振動波動関数と呼ばれる由来は後で述べる。

$4A'$ と $5A'$ 間の円錐交差に起因する非断熱相互作用を考慮するため、古典的ハミルトン関数として、Meyer-Miller の classical analog(CA)ハミルトン関数を採用した[53]。CN 分子を剛体回転子(CN 核間距離 r = 一定)とみなし、 $4A', 5A'$ を電子状態 1, 2 とラベルすると、ICN の古典

的ハミルトン関数は次式で与えられる。

$$H(R, P, \theta, N, x_1, p_1, x_2, p_2) = H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$$

$$= \frac{(P + \Delta P)^2}{2M} + \left(\frac{1}{2MR^2} + \frac{1}{2mr^2} \right) N^2 + \frac{1}{2} \sum_k^2 (p_k^2 + x_k^2 - 1) W_k(R, \theta) \quad (3-29)$$

P, N は解離軸方向の運動量、CN の回転角運動量である。 $W_k(R, \theta)$ は断熱ポテンシャルエネルギーである。 ΔP は[45]の 2.13 式で与えられる非断熱行列要素に比例する項である。ここで、非断熱行列要素は 1, 2 状態間に存在するため、(3-29)式にはこれら 2 つの状態の電子デカルト座標が含まれている。CN 分子を剛体回転子とみなしているため、座標の次元は $N_{\text{df}} = 4$ である。(3-29)式を $\phi_k(x_1, x_2) = 2 \left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/2} x_k e^{-\frac{1}{2}(x_1^2 + x_2^2)}$ と $\phi_{k'}(x_1, x_2) = 2 \left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/2} x_{k'} e^{-\frac{1}{2}(x_1^2 + x_2^2)}$ ではさみ、電子デカルト座標 (x_1, x_2) について積分すると次式が得られる。

$$\langle \phi_k(x_1, x_2) | H(R, \theta, x_1, x_2, P, N, p_1, p_2) | \phi_{k'}(x_1, x_2) \rangle = W_k(R, \theta) \delta_{kk'} \quad (3-30)$$

(3-30)式から、 $\phi_k(x_1, x_2)$ は「古典的」ハミルトン関数を行列表現する断熱基底に相当することとがわかる。また、関数系が調和振動子の固有関数の積で与えられるため、電子振動波動関数と呼ばれる。

電子デカルト座標 x とそれに共役な運動量 p は、古典的作用-角変数 n, ξ から変数変換することによって得られる。

$$x_k = \sqrt{2n_k + 1} \cos \xi_k \quad (3-31)$$

$$p_k = -\sqrt{2n_k + 1} \sin \xi_k \quad (3-32)$$

古典的作用と角変数は(1-36)式で導入された、複素展開係数 $a_k(t)$ の振幅と位相に相当する。

$$a_k(t) = \sqrt{n_k(t)} e^{i\xi_k(t)} \quad (3-33)$$

座標と運動量は、ハミルトンの運動方程式に従って時間発展する。

$$\frac{dp_t(j)}{dt} = \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial q(j)}, \quad \frac{dq_t(j)}{dt} = -\frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p(j)} \quad (3-34)$$

また、安定性行列の行列要素は次の式に従って時間発展する[43]。

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial p_t(i)}{\partial z(i)} \right) = - \sum_k \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p_t(k) \partial q_t(i)} \frac{\partial p_t(k)}{\partial z(j)} + \frac{\partial^2 H}{\partial q_t(k) \partial q_t(i)} \frac{\partial q_t(k)}{\partial z(j)} \right) \quad (3-35)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial q_t(i)}{\partial z(i)} \right) = \sum_k \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p_t(k) \partial p_t(i)} \frac{\partial p_t(k)}{\partial z(j)} + \frac{\partial^2 H}{\partial q_t(k) \partial p_t(i)} \frac{\partial q_t(k)}{\partial z(j)} \right) \quad (3-36)$$

ただし、 $z = p_0$ or q_0 である。(3-25)式に(3-35), (3-36)で時間発展させた安定性行列の行列要素

を代入し、(3-24)式の $C_t(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)$ を計算した。(3-22)式の右辺のうち、古典的作用は定義(3-14)式

より、次のように時間発展する。

$$\frac{dS_t}{dt} = L_t \quad (3-37)$$

(3-34)~(3-37)式の積分を実行することによって、(3-22)式の半古典的 Feynman 伝播演算子を時間発展させた。

吸収全断面積 $\sigma(\omega)$ は自己相関関数 $\xi(t)$

$$\xi(t) = \sum_{n,s} \langle \Psi_0^{n,s}(\mathbf{q}') | K_t^{\text{SC}}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) | \Psi_0^{n,s}(\mathbf{q}) \rangle \quad (3-38)$$

を Fourier 変換することで得られる[35]。

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2\omega}{3c} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \xi(t) e^{i\omega t} dt \quad (3-39)$$

(1-78)式より非断熱効果は $\sigma(\omega)$ に寄与しない。そのため、吸収断面積の計算において、MM の

CA ハミルトン関数(3-29)式における ΔP の項を無視した。

第四章 ポテンシャルエネルギー曲面の解析と漸近領域の非断熱遷移

この章では、I のスピン軌道相互作用を除いた、フラグメント間の支配的な相互作用の入れ替わりをまとめる。円錐交差点 $R_{CI} = 6.2 a_0$ より R が大きく、 $10 a_0$ より小さい領域を「分子領域」と定義する。4-1 で、分子領域における、支配的なフラグメント間の相互作用である、交換相互作用について述べる。次に、 R が $10 a_0$ 以上の領域を「漸近領域」と定義する。4-2 で、漸近領域における、支配的なフラグメント間の相互作用である、双極子-四重極子相互作用について述べる。4-3 で、Zare らが提唱した漸近領域における角運動量の再結合をもとに、4-1, 4-2 の議論を踏まえて、新たな非断熱遷移のモデルを立てた。4-4 で、解離極限の I の波動関数と F_1/F_2 準位の電子回転波動関数の直積を「電子回転透熱基底」として、漸近領域における角運動量の再結合に起因する非断熱遷移を定式化する。4-5 で、漸近領域の角運動量の再結合に起因する非断熱遷移を考慮し、回転微細構造準位分布差 $f(N)$ を半古典的に定式化した。そして、古典的軌跡に沿った作用積分によって位相差を計算し、漸近領域の角運動量の再結合に起因する非断熱遷移を通した量子干渉効果によって、 $f(N)$ の振る舞いが説明できることを示す。

4-1 分子領域のポテンシャルエネルギー

FC 領域から $R=8 a_0$ までの、共線構造における PEC を図 9(a)に示した。 $R=8 a_0$ から漸近領域までについて I チャンネルに相関する A' 対称性の PEC を図 9(b)に、また A'' 対称性の PEC を図 9(c)に示した。同様に $I^*+CN X^2\Sigma^+$ に相関する A' 対称性の PEC を 図 9(d)に、また A'' 対

称性の PEC を図 9(e) に示した。図 9(a) のよく知られたポテンシャル交差以外に、図 9(b) に、 $1A'$, $2A'$ 間と $2A'$, $3A'$ 間に交差点が存在する。この交差は ICN 分子の漸近領域を支配する相互作用を反映したものであり、その詳細は次節で議論する。図 9 (f) に $R=8 a_0$ における θ に関する PES を示すが、変角変位に対して $1A'$, $2A'$, $3A'$ は回避交差の振る舞いを示している。以上より、 θ が大きな値を伴って解離する、つまり CN の回転が強く励起する場合、 ${}^3\Pi_1$ に生じた解離波束は断熱的に $3A'$ に相関すると考えられる。実際に PES を Landau-Zener 型のポテンシャルモデルにフィットして非断熱遷移確率を計算したところ、 $\theta = 10^\circ$ では 0.17, $\theta = 15^\circ$ では 0.050, $\theta = 20^\circ$ では 0.006 であった。このため、特に強く回転励起した CN に相関する軌跡はこの R が長い領域をさらに大きな角度で通過するので、 ${}^3\Pi_1$ に生じた解離波束は断熱的に $3A'$ に相関する。

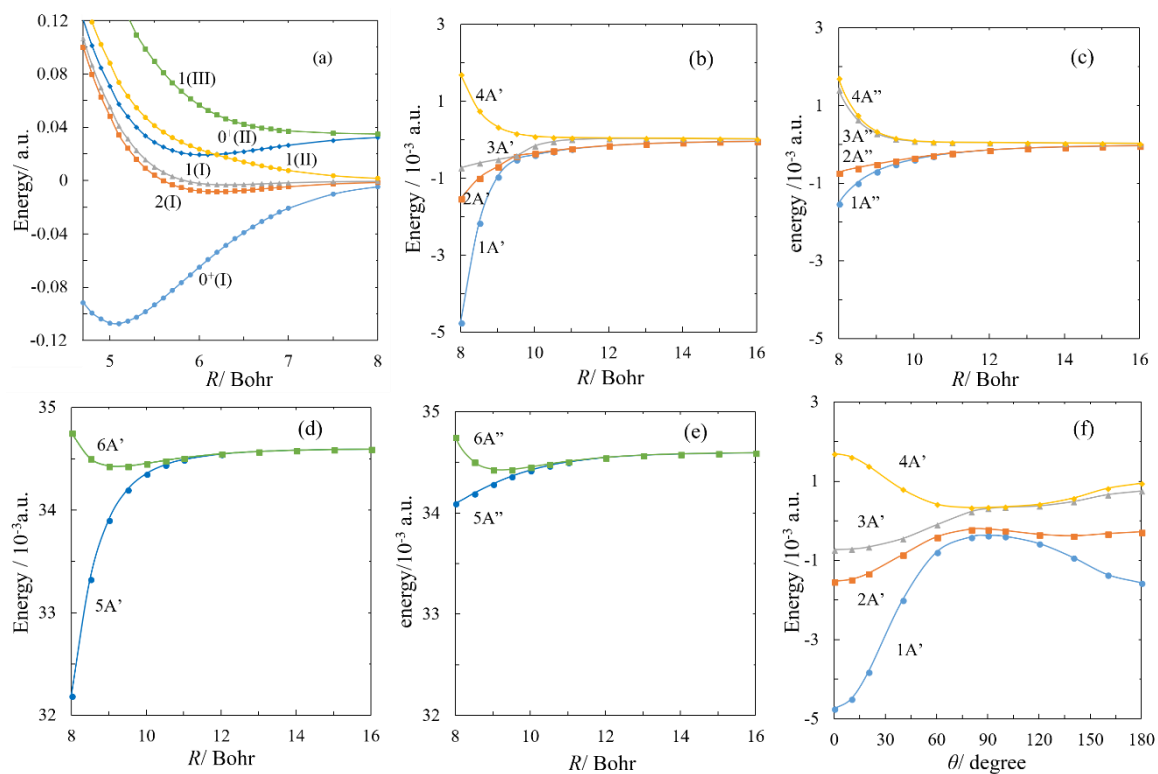


図 9: (a) 共線構造の FC 領域から $R=8 a_0$ までの PEC[11].

$R=8 a_0$ から $16 a_0$ までの I チャンネルに相関する(b)A'状態,(c)A''状態の PEC[11].

$R=8 a_0$ から $16 a_0$ までの I*チャンネルに相関する(d)A'状態, (e)A''状態の PEC[11].

(f) I チャンネルに相関する 1A'~4A'の、 $R=8 a_0$ における、変角についての PEC[11].

次に、分子領域において、支配的な相互作用を理解するために、我々は漸近領域の基底を用いて、2(I), 1(I), $0^+(I)$, 1(II), $0^+(II)$ and 1(III)の電子状態を表現する。これらは、よく知られている Λ -S のスピンプリー(SF)状態の線形結合で次式のように表現できる[54].

$$\begin{aligned}
 |\Omega_{\text{ICN}} = 2(I)\rangle &= \frac{|^3\Pi_2\rangle + |^3\Pi_{-2}\rangle}{\sqrt{2}} = |1A'\rangle, \\
 |\Omega_{\text{ICN}} = 1(I)\rangle &= \frac{|^1\Pi_1\rangle - |^1\Pi_{-1}\rangle}{2} + \frac{|^3\Pi_1\rangle + |^3\Pi_{-1}\rangle}{2} = |2A'\rangle, \\
 |\Omega_{\text{ICN}} = 0^+(I)\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|^1\Sigma_0^+\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|^3\Pi_{0+}\rangle = |3A'\rangle, \\
 |\Omega_{\text{ICN}} = 1(I)\rangle &= \frac{|^3\Sigma_1^+\rangle + |^3\Sigma_{-1}^+\rangle}{\sqrt{3}} - \frac{|^1\Pi_1\rangle - |^1\Pi_{-1}\rangle}{2\sqrt{3}} + \frac{|^3\Pi_1\rangle + |^3\Pi_{-1}\rangle}{2\sqrt{3}} = |4A'\rangle, \\
 |\Omega_{\text{ICN}} = 0^+(II)\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}}|^1\Sigma_0^+\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|^3\Pi_{0+}\rangle = |5A'\rangle, \\
 |\Omega_{\text{ICN}} = 1(III)\rangle &= -\frac{|^3\Sigma_1^+\rangle + |^3\Sigma_{-1}^+\rangle}{\sqrt{6}} - \frac{|^1\Pi_1\rangle - |^1\Pi_{-1}\rangle}{\sqrt{6}} + \frac{|^3\Pi_1\rangle + |^3\Pi_{-1}\rangle}{\sqrt{6}} = |6A'\rangle.
 \end{aligned} \tag{4-1}$$

これら6つの状態は、(4-1)式のように、屈曲構造で1A'~6A'に相当する。同様に、次式のように、A''状態についてもSF状態で展開する。

$$\begin{aligned}
 |\Omega_{\text{ICN}} = 2(I)\rangle &= \frac{|^3\Pi_2\rangle - |^3\Pi_{-2}\rangle}{\sqrt{2}} = |1A''\rangle, \\
 |\Omega_{\text{ICN}} = 1(I)\rangle &= \frac{|^1\Pi_1\rangle + |^1\Pi_{-1}\rangle}{2} + \frac{|^3\Pi_1\rangle - |^3\Pi_{-1}\rangle}{2} = |2A''\rangle, \\
 |\Omega_{\text{ICN}} = 0^-(I)\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|^3\Sigma_0^+\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|^3\Pi_{0-}\rangle = |3A''\rangle, \\
 |\Omega_{\text{ICN}} = 1(I)\rangle &= \frac{|^3\Sigma_1^+\rangle - |^3\Sigma_{-1}^+\rangle}{\sqrt{3}} - \frac{|^1\Pi_1\rangle + |^1\Pi_{-1}\rangle}{2\sqrt{3}} + \frac{|^3\Pi_1\rangle - |^3\Pi_{-1}\rangle}{2\sqrt{3}} = |4A''\rangle,
 \end{aligned} \tag{4-2}$$

$$|\Omega_{\text{ICN}} = 0^-(\text{II})\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|{}^3\Sigma_0^+\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|{}^3\Pi_0^-\rangle = |5A''\rangle,$$

$$|\Omega_{\text{ICN}} = 1(\text{III})\rangle = -\frac{|{}^3\Sigma_1^+\rangle - |{}^3\Sigma_{-1}^+\rangle}{\sqrt{6}} - \frac{|{}^1\Pi_1\rangle + |{}^1\Pi_{-1}\rangle}{\sqrt{6}} + \frac{|{}^3\Pi_1\rangle - |{}^3\Pi_{-1}\rangle}{\sqrt{6}} = |6A''\rangle.$$

分子領域において、支配的なフラグメント間の相互作用は、交換相互作用として知られるIのラジカル電子と、CNのラジカル電子間の相互作用である。交換相互作用の演算子は次式のようHeisenbergハミルトニアンの形で表現される。

$$V^{\text{ex}}(R) = -2J_{a-b}\mathbf{S} \cdot \mathbf{s}. \quad (4-3)$$

ここで、 J_{a-b} は交換パラメータであり、a,bはCNとI上に存在する2つのラジカル軌道である。

つまり、 $J_{a-b}>0$ であるならば、3重項状態の方が1重項状態よりも安定である。一方、 $J_{a-b}<0$ であるならば、一重項状態が三重項状態よりも安定である。 J_{a-b} は重なり積分 S_{a-b} と相関しており、交換積分 K_{a-b} を用いた以下の関係式が成り立つ[55]。

$$J_{a-b} = K_{a-b}\{1 - cS_{a-b}^2(R)\} \propto C \cdot \exp(-2\rho R). \quad (4-4)$$

ここで、 c は R に依存しない定数である。多くの場合、 $S_{a-b}=0$ ならば J_{a-b} は正であり、 $S_{a-b}\neq 0$ であるならば、 J_{a-b} は負である。どちらの場合でも、一重項状態と三重項状態間のエネルギー差は R の増加に対して、指数関数的に減少する[56]。

$$J_{a-b} \propto S_{\text{I-CN}}^2(R) = C \cdot \exp(-2\rho R). \quad (4-5)$$

(4-1)式における1A'~6A'の主SF配置は、 $|{}^3\Pi_2\rangle, |{}^1\Pi_1\rangle, |{}^1\Sigma_0^+\rangle, |{}^3\Sigma_1\rangle, |{}^3\Pi_0^+\rangle, |{}^1\Pi_1\rangle$ である。 Π 状態は基底配置から見て、 $(n\rightarrow\sigma^*)$ 励起配置である。 n 軌道と σ^* 軌道は直交しているため、 $|{}^3\Pi\rangle$ が $|{}^1\Pi\rangle$ よりも安定である。一方、 $|\Sigma^+\rangle$ 状態は、基底配置から見て、 $(\sigma\rightarrow\sigma^*)$ 励起配置である。 σ 軌道と σ^* 軌道は弱く重なっているため、 $|{}^1\Sigma^+\rangle$ が $|{}^3\Sigma^+\rangle$ よりも安定である。実際に、電子状態計算から、 $V({}^1\Sigma^+)<V({}^3\Sigma^+)$, $V({}^3\Pi)<V({}^1\Pi)$ であることが確認できた。ここで、 $V({}^{2S+1}\Lambda)$ は、 ${}^{2S+1}\Lambda$ 状態のポテンシャルエネルギーである。さらに、 $V({}^3\Sigma^+)-V({}^1\Sigma^+)$ と $V({}^1\Pi)-V({}^3\Pi)$ の対数プロットを作成したと

ころ、図10(a)に示すように、直線であった。

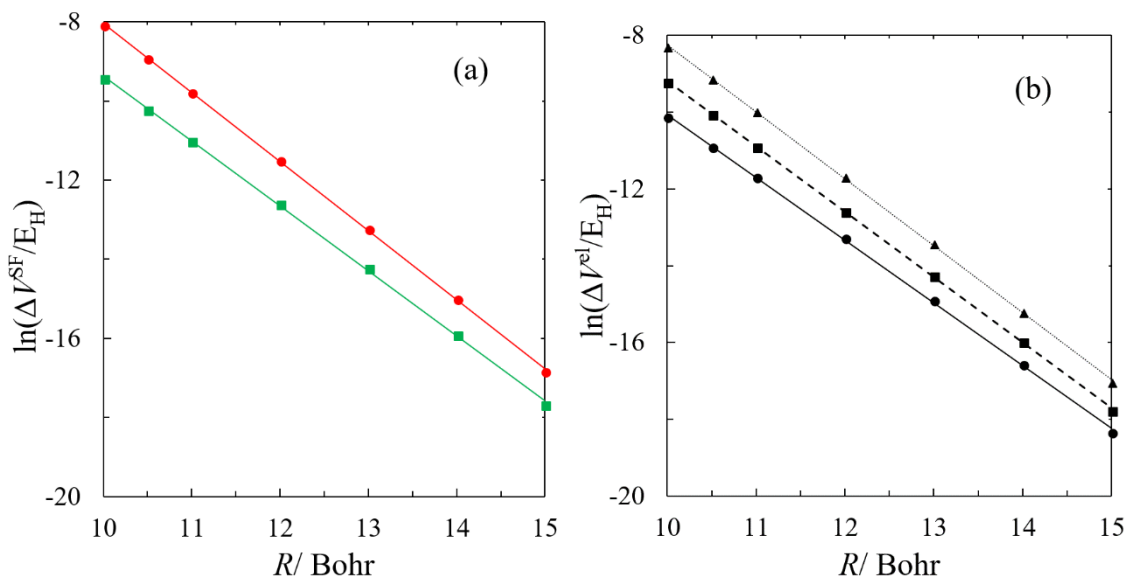


図10: (a) $V(3\Sigma^+) - V(1\Sigma^+)$ (赤)と $V(1\Pi) - V(3\Pi)$ (緑)の対数プロット。 (b) $1A'$ と $2A'$ (実線), $3A'$ と $4A'$ (点線), $5A'$ と $6A'$ (破線)のエネルギー差の対数プロット[11]。

このように、異なるスピン多重度のSF状態間のエネルギー差は、スピン軌道相互作用を除いて、交換相互作用に支配されていることを示した。同様に、SOIを考慮した $1A'$ と $2A'$, $3A'$ と $4A'$, $5A'$ と $6A'$ 間のエネルギー差の対数プロットは、図10(b)に示すように、図10(a)と等しい傾きの直線である。すなわち、 $1A'$ と $2A'$, $3A'$ と $4A'$, $5A'$ と $6A'$ 間のエネルギー差は交換相互作用が支配していると結論付けた。同様の議論によって、 $1A''$ と $2A''$, $3A''$ と $4A''$, $5A''$ と $6A''$ 間のエネルギー差も、交換相互作用に支配されていることが分かった。

交換相互作用は、指数関数的に減少する。しかしながら、図9(b), (c)には、 $1A'$ と $2A'$ の組、 $3A'$ と $4A'$ の組間にエネルギー差が存在するため、別種の長距離相互作用が存在していることが示唆される。次節で、この長距離相互作用を議論する。

4-2 漸近領域のポテンシャルエネルギー

I 原子の基底状態は全角運動量 j が $3/2$ であり、 x, y, z 軸上の電子分布の偏りに起因する四重極子を持つ。他方、励起状態は $j=1/2$ であり、その四重極の大きさは 0 である。過去に Chen は ICN 分子の漸近領域の PES が CN の双極子と I の四重極子の間の相互作用に支配されていることを指摘した[40]。そこで、双極子-四重極子相互作用ハミルトニアン[40]

$$V^{d-q} = \frac{1}{R^4} \hat{Q}_{10}(\mathbf{r}_{el})_{CN} \left[3 \cos \theta \hat{Q}_{20}(\mathbf{r}_{el})_I + \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta (\hat{Q}_{21}(\mathbf{r}_{el})_I - \hat{Q}_{2,-1}(\mathbf{r}_{el})_I) \right] \quad (4-6)$$

を摂動とみなし、その 0 次波動関数として I の SO 相互作用を含む次の $|I\rangle |CN\rangle$ の形式で書いた電子波動関数の組

$$\left| j = \frac{3}{2}, m = \frac{3}{2} \right\rangle^2\Sigma^+, \left| j = \frac{3}{2}, m = \frac{1}{2} \right\rangle^2\Sigma^+, \left| j = \frac{3}{2}, m = -\frac{1}{2} \right\rangle^2\Sigma^+, \left| j = \frac{3}{2}, m = -\frac{3}{2} \right\rangle^2\Sigma^+$$

を基底とする縮退系の摂動論を用いてエネルギーを評価する。ただし、I の電子の座標系は z 軸を極軸とし、CN の電子の座標系は CN の分子固定座標系の z' 軸を極軸とする。つまり、漸近領域において ICN が非直線構造をとっても CN 部分の電子状態は $^2\Sigma^+$ 状態のままで向きだけが変化し、その部分の双極子モーメント μ_{CN} の大きさは一定とみなし、その奇電子と I 原子の奇電子間の交換相互作用は無視し、静電的相互作用エネルギーの θ 依存性を評価する。

ICN 分子は C_s 対称性を持つので、まず二重群 C_s の既約表現へと I の電子状態を対称性適合した。表 2 は x 軸と角運動量の量子化軸である z 軸が、 C_s 平面に含まれる二重群 C_s の指標表を示す[57]。対称性適合された基底は(4-7)~(4-10)式で与えられる。

$$\left| j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{3}{2}, \Gamma_3 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| j = \frac{3}{2}, m = \frac{3}{2} \right\rangle + i \left| j = \frac{3}{2}, m = -\frac{3}{2} \right\rangle \right] \quad (4-7)$$

$$\left| j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{3}{2}, \Gamma_4 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| j = \frac{3}{2}, m = \frac{3}{2} \right\rangle - i \left| j = \frac{3}{2}, m = -\frac{3}{2} \right\rangle \right], \quad (4-8)$$

$$\left| j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{1}{2}, \Gamma_4 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| j = \frac{3}{2}, m = \frac{1}{2} \right\rangle + i \left| j = \frac{3}{2}, m = -\frac{1}{2} \right\rangle \right], \quad (4-9)$$

$$\left| j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{1}{2}, \Gamma_3 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| j = \frac{3}{2}, m = \frac{1}{2} \right\rangle - i \left| j = \frac{3}{2}, m = -\frac{1}{2} \right\rangle \right]. \quad (4-10)$$

表 2. Cs 二重点群の指標表.⁵⁷

| | E | \bar{E} | σ_{xz} | $\bar{\sigma}_{xz}$ | |
|-----------------------------------|-----|-----------|---------------|---------------------|-------------------|
| $\Gamma_1(A')$ | 1 | 1 | 1 | 1 | z, x |
| $\Gamma_2(A'')$ | 1 | 1 | -1 | -1 | y |
| $\Gamma_3(E_{1/2})$ Γ_4 | 1 | -1 | -i | i | $\alpha + i\beta$ |
| | 1 | -1 | i | -i | $\alpha - i\beta$ |

通常 xy 平面を分子面と規定するため、 Γ_3, Γ_4 は α, β に相当する。しかし、本論文では、xz 平面を分子面としているため、 Γ_3, Γ_4 はパウリ行列 σ_y の固有状態を、量子化軸を z 軸とするスピン関数 α, β で展開したものである。

次に、 $|j, m\rangle$ 基底を Clebsch-Gordan 係数を用いて次式のように展開した。

$$|j, m\rangle = \sum_{m_l, m_s} \langle l m_l s m_s | j m \rangle |l m_l\rangle |s m_s\rangle, \quad (4-11)$$

そして、I の電気四重極の大きさを Q とし、Wigner-Eckart の定理

$$\langle l = 1 \| Q^{(2)} \| l = 1 \rangle = \frac{1}{2} Q \left[\frac{(2l+1)(2l+2)(2l+3)}{2l(2l-1)} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{Q}{2} \cdot \sqrt{30} \quad (4-12)$$

を用いると、(4-6)式の表現行列 \mathbf{V}^{d-q} は Γ_3, Γ_4 で共通に次のように書ける。

$$\mathbf{V}^{d-q} = \frac{3\mu_{CN}Q}{2R^4} \begin{bmatrix} -\cos\theta & -\frac{\sin\theta}{\sqrt{3}} \\ -\frac{\sin\theta}{\sqrt{3}} & \cos\theta \end{bmatrix} \quad (4-13)$$

ここで CN の双極子モーメントを次式のように定義した。

$$\langle {}^2\Sigma^+ | \hat{Q}_{10}(\mathbf{r}_{\text{el}})_{\text{CN}} | {}^2\Sigma^+ \rangle = \mu_{\text{CN}} \quad (4-14)$$

μ_{CN} と Q の実験値は 2.536 a.u.[58], 0.5738 a.u.[59]である。(4-13)式より $\theta=0, \pi$ では非対角項が 0 であるので基底(4-7)~(4-10)は固有状態である。 μ_{CN} と Q の実験値は 2.536 a.u.[58], 0.5738 a.u.[59]であるから、 $\mu_{\text{CN}}Q > 0$ である。すなわち、 $\theta=0$ における固有状態 $|v^\pm\rangle$ は次式で与えられる。

$$|v^-, \Gamma_3\rangle = - \left| j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{3}{2}, \Gamma_3 \right\rangle, \quad |v^-, \Gamma_4\rangle = - \left| j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{3}{2}, \Gamma_4 \right\rangle, \quad (4-15)$$

$$|v^+, \Gamma_3\rangle = \left| j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{1}{2}, \Gamma_3 \right\rangle, \quad |v^+, \Gamma_4\rangle = \left| j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{1}{2}, \Gamma_4 \right\rangle. \quad (4-16)$$

このように、 $|m| = 3/2$ の2つの状態は双極子-四重極子相互作用で安定に、 $|m| = 1/2$ の2つの状態は不安定になる。これに反して、 $\theta=\pi$ での固有状態 $|v^\pm\rangle$ は次式で与えられる。

$$|v^-, \Gamma_3\rangle = \left| j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{1}{2}, \Gamma_3 \right\rangle, \quad |v^-, \Gamma_4\rangle = - \left| j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{1}{2}, \Gamma_4 \right\rangle, \quad (4-17)$$

$$|v^+, \Gamma_3\rangle = \left| j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{3}{2}, \Gamma_3 \right\rangle, \quad |v^+, \Gamma_4\rangle = \left| j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{3}{2}, \Gamma_4 \right\rangle. \quad (4-18)$$

このように、 $\theta=0$ と π で状態が入れ替わる。この入れ替わりは、CN の双極子の向きが反転するため、その I 原子上における電場勾配の向きが反転するためである。

一般的な θ について(4-13)式の固有値問題を解くと、 Γ_3, Γ_4 それぞれから固有値

$$\varepsilon^\pm(\theta) = \pm \frac{3\mu_{\text{CN}}Q}{2R^4} \frac{\sqrt{2 + \cos 2\theta}}{\sqrt{3}}. \quad (4-19)$$

が得られる。2重に縮重した ε^\pm に対応する固有ベクトル $|v^\pm\rangle$ は次のとおりである。

$$\begin{aligned} |v^-, \Gamma_3\rangle = & - \left| j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{3}{2}, \Gamma_3 \right\rangle \\ & + (\sqrt{3} \cot \theta - \sqrt{2 + \cos 2\theta} \csc \theta) \left| j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{1}{2}, \Gamma_3 \right\rangle, \end{aligned} \quad (4-20)$$

$$|v^-, \Gamma_4\rangle = -\left|j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{3}{2}, \Gamma_4\right\rangle + (\sqrt{3} \cot \theta - \sqrt{2 + \cos 2\theta} \csc \theta) \left|j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{1}{2}, \Gamma_4\right\rangle, \quad (4-21)$$

$$|v^+, \Gamma_3\rangle = (\sqrt{3} \cot \theta - \sqrt{2 + \cos 2\theta} \csc \theta) \left|j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{3}{2}, \Gamma_3\right\rangle + \left|j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{1}{2}, \Gamma_3\right\rangle, \quad (4-22)$$

$$|v^+, \Gamma_4\rangle = (\sqrt{3} \cot \theta - \sqrt{2 + \cos 2\theta} \csc \theta) \left|j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{3}{2}, \Gamma_4\right\rangle + \left|j = \frac{3}{2}, |m| = \frac{1}{2}, \Gamma_4\right\rangle. \quad (4-23)$$

双極子-四重極子相互作用は時間反転対称な相互作用であるため、奇数電子系の Kramers 縮重を表現する[60]。図 11 は、(4-19)式に μ_{CN} と Q の実験値を代入したモデル PEC と、cont-SOCI の PEC を示す。特に $R = 10 a_0$ の図 11 (a)において、 $\theta < \pi/2$ の領域では 4-1 で述べた CN 上と I 上のラジカル電子間の交換相互作用が強く残っているため、モデル PEC と cont-SOCI の PEC との差は顕著であるが、この交換相互作用は指数関数的に減少するため、図 11 (b)の $R = 15 a_0$ の領域では、非常に小さな大きさのエネルギー変化であるが、双極子-四重極子相互作用のモデル PES とよく一致する。

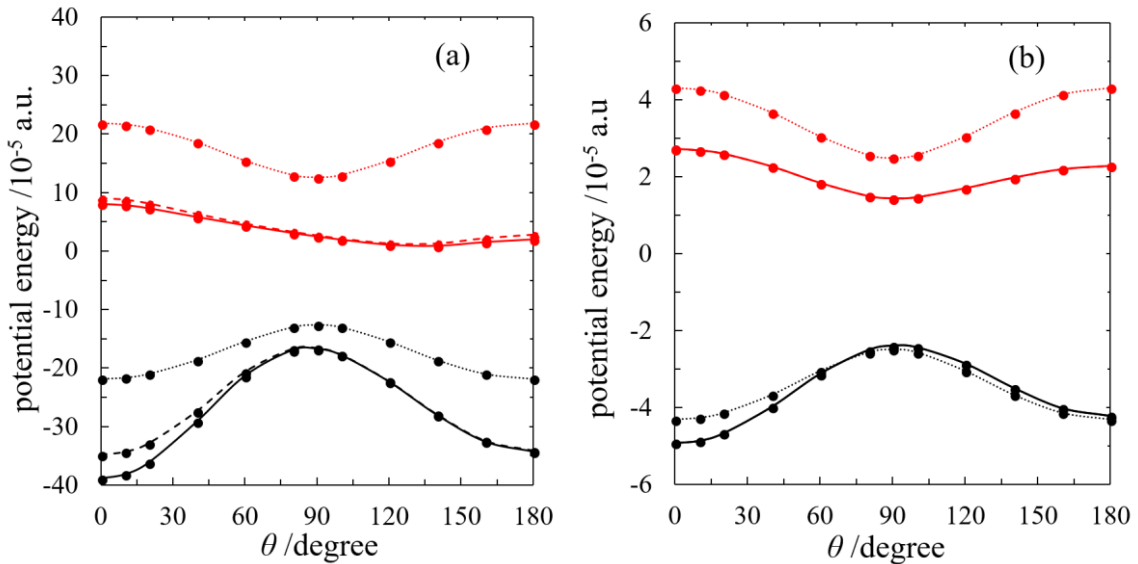


図 11: モデル PEC ε^+ (赤点線), ε^- (黒点線)と縮約 SOCI 法による $1A'$ (黒実線), $2A'$ (黒破線), $3A'$ (赤実線), $4A'$ (赤破線)の PEC. (a) $R=10 a_0$, (b) $R=15 a_0$. [11]

前節と本節をまとめると、交換相互作用によって 1A'-2A'間と 3A'-4A'間のエネルギー差は、 R の増加とともに指数関数的に減少するが 1A',2A'の組と 3A',4A'の組の間のエネルギー差は次式に示すように $1/R^4$ で緩やかに減衰する。

$$\Delta V^{d-q}(R, \theta) = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = \frac{\sqrt{3}\mu_{CN}Q}{R^4} \sqrt{2 + \cos 2\theta}. \quad (4-24)$$

確かに、 R を固定した $\Delta V^{d-q}(R, \theta)$ の対数プロットの傾きは-4であった。このように、双極子-四重極子相互作用によって(1A', 2A')の組と(3A', 4A')の組に分けられる。

前節で $R=9\sim 9.5 a_0$ で $0^+(I)$ と $1(I)$ の間で交差が見られることに言及した。これは、 I と CN 間の相互作用として、 R が短い分子領域で支配的であった交換相互作用が、 R の増加とともに指数関数的に急激に減少するのに対して、双極子-四重極子相互作用は(4-24)式にあるように緩やかに減少することに起因した現象である。つまり、双極子-四重極子相互作用によって、弱いながら、 $^1\Sigma_0^+(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ が主成分である $0^+(I)$ は相対的に不安定化されるのに対して、 $^1\Pi_1(n \rightarrow \sigma^*)$ は安定化される。このため、交換相互作用が支配的ではなくなる R の長い領域では、むしろ双極子-四重極子相互作用によって状態のエネルギーの順番が決まる。同様に θ が大きくなると奇電子軌道間の重なりが減少するため、交換相互作用が小さくなる。つまり、 θ が大きい場合、より R が短い点においてこの支配的な相互作用の交代、つまり状態の交代が生じる。この状態の交代は回避交差という形で PES に現れるが、 $\theta=40^\circ$ の PEC(図 12)を見てわかるように、 θ が大きくなると回避交差のエネルギー差は増大する。このため、先に見たように 3A' 上の軌跡がこの領域を θ が大きい角度で通過する場合は断熱的に $n \rightarrow \sigma^*$ の配置から $\sigma \rightarrow \sigma^*$ の配置に入れ替わる。このため、FC 領域で大きな遷移モーメントを持って解離

し、I チャンネルに相関する断熱状態の電子配置は、この $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 配置であり、特に 3A'-4A' 間のエネルギー差の原因である σ 奇電子軌道間の交換相互作用が R とともに急激に減少することに着目し、前章で指摘した RZD 型の非断熱遷移が、3A' と 4A' の電子回転状態間で生じるとモデルを立てた。

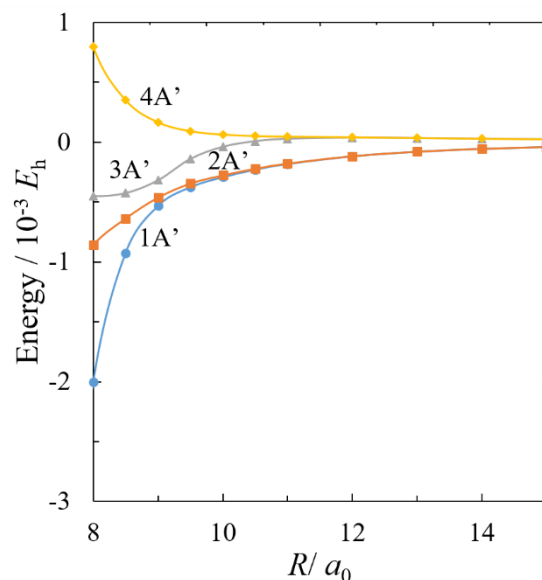


図 12: $\theta=40^\circ$ における 1A'~4A' の PEC。[11]

4-3 漸近領域の角運動量の再結合に起因する非断熱遷移のモデル

Zare ら[21]にしたがって、解離に伴って生じる各種角運動量の結合様式の変化を考える。

まず ICN の分子領域において、I 上のラジカル電子と CN 上のラジカル電子間の交換相互作用が支配的であるため、次式のカッコ内で強調するように CN のスピン角運動量 \mathbf{S} と I の全角運動量 \mathbf{j} が強く結合する。

$$\mathbf{N} + (\mathbf{S} + \mathbf{j}) \quad (4-26)$$

他方、解離極限では、この I と CN 間の交換相互作用は消滅するものの、CN の回転運動と

その電子スピンの結合に基づくスピン回転相互作用は残るため、次式で強調するように、 \mathbf{S} は \mathbf{N} と結合することになる。

$$(\mathbf{N} + \mathbf{S}) + \mathbf{j} \quad (4-27)$$

そこで、これらの角運動量の再結合による非断熱遷移に着目し以下のようなモデルを立てた。交換相互作用→スピン回転相互作用と支配的な相互作用が入れ替わることによって角運動量の再結合が生じ、漸近領域において非断熱遷移が起きる。つまり角運動量の再結合に際して、CN 上のスピン角運動量 \mathbf{S} の量子化軸は、分子領域では、図 13 の I の方向である Z 軸であるが、解離極限では CN の回転角運動量 \mathbf{N} の方向である y 軸に変化する。このためこの遷移の前後でスピン関数は急激な変化を受けることになる。

$$\begin{array}{ccc} \text{RZD: } \mathbf{N} + (\mathbf{S} + \mathbf{j}) & \xrightarrow{\text{red arrow}} & (\mathbf{N} + \mathbf{S}) + \mathbf{j} \\ V^{\text{ex}} = -2J_{\text{ab}} \mathbf{S} \cdot \mathbf{s} & & H^{\text{SR}} = \gamma \mathbf{N} \cdot \mathbf{S} \end{array}$$

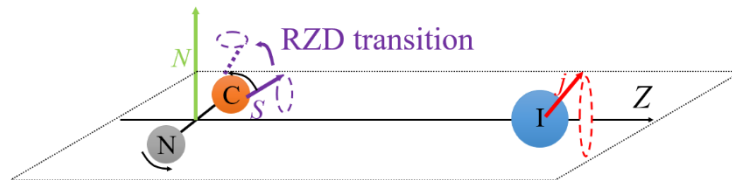


図 13: \mathbf{S} の量子化軸の変化[11].ただし、 \mathbf{s} は I のスピン角運動量

4-1 で示したように、 $1A'-2A'$, $3A'-4A'$, $5A'-6A'$ 間のエネルギー差は交換相互作用に支配されている。また、4-2 で示したように、漸近領域において、 $(1A', 2A')$ の組と $(3A', 4A')$ の組の間に双極子-四重極子相互作用によるエネルギー差が存在する。このことから、 $3A'$ と $4A'$ の電子回転状態間でこの非断熱遷移が生じると考えた。

4-4 電子回転基底間の Rosen-Zener-Demkov 型の非断熱遷移

本節では、解離極限の基底である、 F_1/F_2 電子回転波動関数と I の電子波動関数の積で与えられる「電子回転基底」を、透熱状態とみなし、漸近領域における非断熱遷移を定式化する。

ICN 分子面の鏡映に対して対称, 反対称な「電子状態」を A', A'' とラベルしてきた。電子回転基底についての既約表現は、電子状態と区別するために、 Γ_1, Γ_2 を用いる。

漸近領域において、PES の角度依存性は小さく、CN の回転角運動量 N は I-CN 間距離 R に依存しないよい量子数になる。このため分子解離に伴う F_1/F_2 準位の確率分布の変化を考える際には、CN の分子回転も量子状態の記述に加え、 R だけを断熱パラメータとみなす描像が有効になる。そこで本節では電子状態だけでなく CN の回転量子状態もその断熱表現と透熱表現に含む形式で議論をする。これは中村が定義した DS[41] と同じ考え方である。

図 1, 表 1 のように座標系と角運動量を定義すると、CN を剛体回転子とみなしたハミルトニアンは次式で与えられる。

$$H = H^{\text{el}} + \frac{I_{\text{orb}}^2}{2MR^2} + \frac{(J - L - S)^2}{2mr^2}. \quad (4-27)$$

ここで、 H^{el} は電子ハミルトニアンである。

漸近領域において、I と CN 間の相互作用は十分に小さいため、交換相互作用と双極子相互作用を摂動とみなし、0 次波動関数 $\Psi^{\text{el}, 0}$ を CN の電子波動関数 $|\Sigma_{1/2}^+\rangle$ と I の電子波動関数 $|j, m\rangle$ の直積 $|\Sigma_{1/2}^+\rangle \otimes |j, m\rangle$ で表現する。このとき、(4-27) 式のハミルトニアンは次式で与えられる。

$$H = H(\text{I}) + H(\text{CN}) + \frac{I_{\text{orb}}^2}{2MR^2} + V^{\text{ex}} + V^{\text{dq}}, \quad (4-28)$$

$$H(\text{CN}) = H^{\text{SF}}(\text{CN}) + H^{\text{SO}}(\text{CN}) + \frac{(J - L - S)^2}{2mr^2}, \quad (4-29)$$

$$\Psi^{\text{el},0} = |^2\Sigma_{1/2}^+\rangle \otimes |j, m\rangle. \quad (4-30)$$

ここで、 $H(\text{I})$ と $H(\text{CN})$ は、IとCNのハミルトニアンである。 $H(\text{CN})$ はさらに、スピンスリーハミルトニアン $H^{\text{SF}}(\text{CN})$ 、スピン軌道ハミルトニアン $H^{\text{SO}}(\text{CN})$ 、回転運動のハミルトニアン $(J-L-S)^2/2mr^2$ に分けられる。 $H(\text{CN})$ として、有効ハミルトニアン[23]を考えると、(4-29)式は次式のように書ける。

$$H(\text{CN}) = H^{\text{SF}}(\text{CN}) + \frac{N^2}{2mr^2} + H^{\text{SR}}, \quad (4-31)$$

$$H^{\text{SR}} = \gamma \mathbf{N} \cdot \mathbf{S}. \quad (4-32)$$

H^{SR} はスピン回転相互作用のハミルトニアンである。

次に、系の全角運動量を0とし、 $\mathbf{l}_{\text{orb}} = -\mathbf{N}$ を(4-28)式に代入して(4-33)式を得た。

$$H = H(\text{I}) + H^{\text{SF}}(\text{CN}) + \frac{N^2}{2MR^2} + \frac{N^2}{2\mu r^2} + \gamma \mathbf{N} \cdot \mathbf{S} + V^{\text{ex}} + V^{\text{dq}}. \quad (4-33)$$

(4-33)式の $R \rightarrow \infty$ の漸近式は次式で与えられる。

$$H(R \rightarrow \infty) = H(\text{I}) + H^{\text{SF}}(\text{CN}) + \frac{N^2}{2\mu r^2} + \gamma \mathbf{N} \cdot \mathbf{S}. \quad (4-34)$$

(4-34)式の0次ハミルトニアンの固有状態は、 F_1/F_2 電子回転状態

$$\left| ^2\Sigma^+, J = N + \frac{1}{2}, M_J, N, \Lambda = 0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| ^2\Sigma^+, J, M_J, \Omega = \frac{1}{2} \right\rangle + \left| ^2\Sigma^+, J, M_J, \Omega = -\frac{1}{2} \right\rangle \right], \quad (4-35)$$

$$\left| ^2\Sigma^+, J = N - \frac{1}{2}, M_J, N, \Lambda = 0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| ^2\Sigma^+, J, M_J, \Omega = \frac{1}{2} \right\rangle - \left| ^2\Sigma^+, J, M_J, \Omega = -\frac{1}{2} \right\rangle \right], \quad (4-36)$$

とIの電子波動関数 $|j, m\rangle$ の直積である。表2のCs二重群の指標表において、既約表現が Γ_1

であるICNの電子回転状態は以下の式で与えられる。

$$\left| F_2, N, j, |m| = \frac{3}{2}, \Gamma_1 \right\rangle = \left| ^2\Sigma^+, J = N - \frac{1}{2}, M_J, N, \Lambda = 0, \Gamma_4 \right\rangle \otimes \left| j, |m| = \frac{3}{2}, \Gamma_3 \right\rangle, \quad (4-37)$$

$$\left| F_1, N, j, |m| = \frac{3}{2}, \Gamma_1 \right\rangle = \left| ^2\Sigma^+, J = N + \frac{1}{2}, M_J, N, \Lambda = 0, \Gamma_3 \right\rangle \otimes \left| j, |m| = \frac{3}{2}, \Gamma_4 \right\rangle, \quad (4-38)$$

$$\left| F_2, N, j, |m| = \frac{1}{2}, \Gamma_1 \right\rangle = \left| ^2\Sigma^+, J = N - \frac{1}{2}, M_J, N, \Lambda = 0, \Gamma_4 \right\rangle \otimes \left| j, |m| = \frac{1}{2}, \Gamma_3 \right\rangle, \quad (4-39)$$

$$\left|F_1, N, j, |m| = \frac{1}{2}, \Gamma_1\right\rangle = \left|^2\Sigma^+, J = N + \frac{1}{2}, M_J, N, \Lambda = 0, \Gamma_3\right\rangle \otimes \left|j, |m| = \frac{1}{2}, \Gamma_4\right\rangle. \quad (4-40)$$

(4-37)~(4-40)式の電子回転状態は、以下の固有方程式の解である。

$$H(R \rightarrow \infty)|F_1, N, j, m\rangle = E(F_1, N, j, m)|F_1, N, j, m\rangle, \quad (4-41)$$

$$H(R \rightarrow \infty)|F_2, N, j, m\rangle = E(F_2, N, j, m)|F_2, N, j, m\rangle. \quad (4-42)$$

双極子-四重極子相互作用は静電的な相互作用であり、(4-13)式のように、同じ対称性間のみに非 0 の行列要素が存在するため、 F_1, F_2 状態の混合に寄与しない。そこで、双極子-四重

極子相互作用を対角化する、以下の 4 つの電子回転透熱状態 $|n\Gamma_1\rangle_d$ ($n = 1\sim 4$)を用意した。

$$|1\Gamma_1\rangle_d = |F_2, N, v^-\rangle = \left|^2\Sigma^+, J = N - \frac{1}{2}, M_J, N, \Lambda = 0, \Gamma_4\right\rangle \otimes |v^-, \Gamma_3\rangle, \quad (4-43)$$

$$|2\Gamma_1\rangle_d = |F_1, N, v^-\rangle = \left|^2\Sigma^+, J = N + \frac{1}{2}, M_J, N, \Lambda = 0, \Gamma_3\right\rangle \otimes |v^-, \Gamma_4\rangle, \quad (4-44)$$

$$|3\Gamma_1\rangle_d = |F_2, N, v^+\rangle = \left|^2\Sigma^+, J = N - \frac{1}{2}, M_J, N, \Lambda = 0, \Gamma_4\right\rangle \otimes |v^+, \Gamma_3\rangle, \quad (4-45)$$

$$|4\Gamma_1\rangle_d = |F_1, N, v^+\rangle = \left|^2\Sigma^+, J = N + \frac{1}{2}, M_J, N, \Lambda = 0, \Gamma_3\right\rangle \otimes |v^+, \Gamma_4\rangle. \quad (4-46)$$

次に、透熱エネルギーと透熱カップリング項を考える。(4-33)式のハミルトニアンの変換行列

を透熱電子回転基底(4-43)~(4-46)式に対して求めると次のようになる。

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E(F_2, N, j, m) + \frac{N(N+1)}{2MR^2} + \varepsilon^-(N) & V_{12}^{\text{ex}} & 0 & 0 \\ V_{12}^{\text{ex}} & E(F_1, N, j, m) + \frac{N(N+1)}{2MR^2} + \varepsilon^-(N) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E(F_2, N, j, m) + \frac{N(N+1)}{2MR^2} + \varepsilon^+(N) & V_{34}^{\text{ex}} \\ 0 & 0 & V_{34}^{\text{ex}} & E(F_1, N, j, m) + \frac{N(N+1)}{2MR^2} + \varepsilon^+(N) \end{bmatrix} \quad (4-47)$$

(4-47)式は、 $|v^\pm, \Gamma_{3,4}\rangle$ の直交性より、ブロック対角化されている。交換相互作用 V_{12}^{ex} と V_{34}^{ex} は、

図 10 (b)に示すように異なる。(4-47)式の透熱ハミルトニアンは、CN の回転波動関数を含め

た電子回転基底間の行列要素であり、 θ について積分されているため、透熱エネルギー差お

よび透熱カップリング項に θ 依存性はない。例えば、対角項の $\varepsilon^\pm(N)$ は、次式で与えられる。

$$\varepsilon^\pm(N) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{NM_N}^*(\theta, \phi) \varepsilon^\pm(\theta) Y_{NM_N}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi. \quad (4-48)$$

ここで、 $\varepsilon^\pm(\theta)$ は 4-2 の(4-24)式であり、双極子-四重極子相互作用の固有値である。さらに、異なる M_N 間の行列要素が 0 であることが、(4-24)式からわかる。加えて、漸近領域において $\varepsilon^\pm(\theta)$ の θ 依存性は小さいため、 ε^\pm は N にほとんど依存せず、一定とみなせる。

(4-47)式を対角化すると、電子回転断熱状態 $|n\Gamma_1\rangle_a (n=1\sim 4)$ が得られる。その固有値の差 $W_2 - W_1, W_4 - W_3$ は次式で与えられる。

$$W_2 - W_1 = \sqrt{4V_{12}^{\text{ex}2} + \left[\gamma \left(N + \frac{1}{2} \right) \right]^2}, \quad (4-49)$$

$$W_4 - W_3 = \sqrt{4V_{34}^{\text{ex}2} + \left[\gamma \left(N + \frac{1}{2} \right) \right]^2}. \quad (4-50)$$

ここで、I と CN が交換相互作用 $V_{34}^{\text{ex}}=0$ である解離極限から近づくことを考える。解離極限では、断熱状態と透熱状態は等しい。すなわち、断熱状態と透熱状態を結ぶユニタリー変換角((1-10)式参照)は 0 である。 V_{34}^{ex} は指数関数的に増加し、 $V_{34}^{\text{ex}} = \gamma(N+1/2)/2$ である R_{max} において、断熱状態から透熱状態へ変換するユニタリー変換角は、 $\pi/8$ となる。そして、 $V^{\text{ex}} \gg \gamma(N+1/2)$ となると、ユニタリー変換角は $\pi/4$ となる。このように、解離の進行に伴うユニタリー変換角の変化は $\pi/4 \rightarrow \pi/8 \rightarrow 0$ であるため、1-3-4 の Rosen-Zener-Demkov (RZD)型の非断熱遷移と一致している。 $R < R_{\text{max}}$ で断熱状態は以下のように書ける。

$$|1\Gamma_1\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1\Gamma_1\rangle_d - |2\Gamma_1\rangle_d], \quad (4-51)$$

$$|2\Gamma_1\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1\Gamma_1\rangle_d + |2\Gamma_1\rangle_d], \quad (4-52)$$

$$|3\Gamma_1\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [|3\Gamma_1\rangle_d - |4\Gamma_1\rangle_d], \quad (4-53)$$

$$|4\Gamma_1\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{2}}[|3\Gamma_1\rangle_d + |4\Gamma_1\rangle_d]. \quad (4-54)$$

(4-47)式の透熱結合項 $V_{12}^{\text{ex}}, V_{34}^{\text{ex}}$ は前々節より、指数関数的に減少する。また、スピン回転相互作用によるエネルギー差は一定とみなせる。さらに、上記のように、断熱状態と透熱状態を結ぶユニタリー変換角の変化が RZD 型の非断熱遷移と一致している。以上より、RZD 型の非断熱遷移が、電子回転状態 $1\Gamma_1, 2\Gamma_1$ 間, $3\Gamma_1, 4\Gamma_1$ 間で、 $R_{\text{max}} = 13 a_0$ において生じることを示すことができた。その非断熱遷移確率は、スピン回転定数 γ が非常に小さいため、すべての回転準位 N で $1/2$ である。

この非断熱遷移は、図 13 のように、CN のスピン関数の量子化軸が z 軸から y 軸に変化することに対応する。 z 軸に量子化されたスピン関数を α, β とすると、 y 軸に量子化されたスピン関数は α, β を用いて $\frac{\alpha+i\beta}{\sqrt{2}}, \frac{\alpha-i\beta}{\sqrt{2}}$ と書けるため、その重なり絶対値二乗は $1/2$ であり、上述の非断熱遷移確率が $1/2$ であることと対応している。

4-5 $f(N)$ の理論表式の導出と計算

本節では、前節の漸近領域における、角運動量の再結合に起因する RZD 型の非断熱遷移を考慮し、回転微細構造準位分布差 $f(N)$ の理論表式を導出する[11]。そして、古典的軌跡に沿って作用積分によって得られた位相差を用いて、 $f(N)$ の振る舞いを理解する。

前節の非断熱遷移のモデルを含めた、ICN 分子の光解離反応の概要図を図 14 に示す。

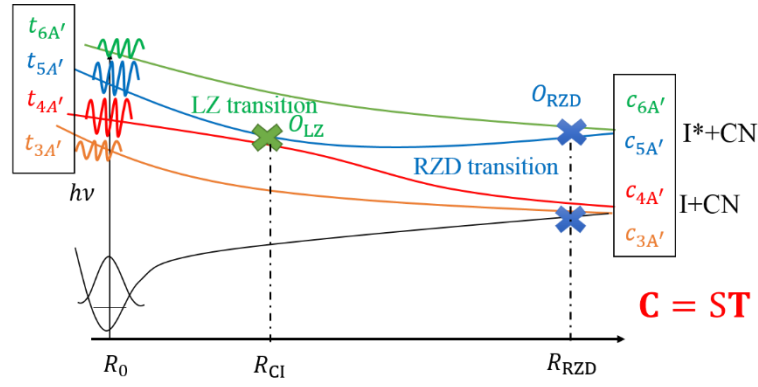


図 14: ICN 分子の光解離反応の概要図

$^3\Pi_1, ^1\Pi_1$ の A'' 成分である $2A'', 4A''$ 上の解離波束は、断面積には寄与するが、非断熱遷移を通した量子干渉効果には関与しないため、 A' 状態に限った議論を行う。半古典論の connection formula[6, 61]を用いると、半衝突散乱行列は次式で与えられる。

$$S = P_\infty O_{RZD} P_C O_{CI} P_B \quad (4-55)$$

ただし P_B, P_C はそれぞれ励起点 R_0 から円錐交差点 R_{CI} までの伝播行列、円錐交差点 R_{CI} から、

RZD 型の非断熱遷移点 R_{\max} までの伝播行列で、次のように書ける。

$$\begin{aligned} [P_B]_{nm} &= \exp \left[i \int_{R_0}^{R_{CI}} \sqrt{2M(E(\lambda) + E_i - W_n(R, \theta) - BN(N+1) - E_{\text{vib}})} dR \right] \delta_{nm} \\ &= \exp i\phi_n(R_{CI} - R_0) \delta_{nm} \end{aligned} \quad (4-56)$$

$$\begin{aligned} [P_C]_{nm} &= \exp \left[i \int_{R_{CI}}^{R_{\max}} \sqrt{2M(E(\lambda) + E_i - W_n(R, \theta) - BN(N+1) - E_{\text{vib}})} dR \right] \delta_{nm} \\ &= \exp i\phi_n(R_{\max} - R_{CI}) \delta_{nm} \end{aligned} \quad (4-57)$$

ただし、 $E(\lambda)$ は波長 λ の励起光のエネルギー、 E_i は始状態のエネルギー、 $W_n(R, \theta)$ は電子状態 n の断熱ポテンシャルエネルギー、 E_{vib} は CN の振動エネルギーである。 O_{CI} は円錐交差に基づく還元散乱行列を、Landau-Zener(LZ)型とみなして、その非断熱遷移確率 p_{LZ} を用いて、次のように書ける[6]。

$$O_{CI} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{1-p_{LZ}}e^{i\phi_s} & -\sqrt{p_{LZ}}e^{i\sigma_0^{LS}} & 0 \\ 0 & \sqrt{p_{LZ}}e^{-i\sigma_0^{LS}} & \sqrt{1-p_{LZ}}e^{-i\phi_s} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4-58)$$

ただし、 ϕ_s はストークス位相で σ_0^{LS} は Landau-Zener(LZ)型の非断熱遷移[6]による付加的な位相である。 O_{RZD} は前節の角運動量の再結合に起因する、RZD 型の還元散乱行列であり、確率が 1/2 であることから次式で与えられる[6]。

$$O_{RZD} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (4-59)$$

ただし、RZD 型の非断熱遷移による付加的な位相は、十分に小さいため無視した。直線偏光の場合、終状態の確率振幅ベクトル \mathbf{C} は

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C(F_2; I) \\ C(F_1; I) \\ C(F_2; I^*) \\ C(F_1; I^*) \end{bmatrix} = \mathbf{S}\mathbf{T} \quad (4-60)$$

と書ける。ただし $C(F_2/F_1; I/I^*)$ は I/I^* チャネルにおける F_1/F_2 の確率振幅である。ここで、 $\mathbf{T} = {}^t[T_{3A'}(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF}) \quad T_{4A'}(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF}) \quad T_{5A'}(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF}) \quad T_{6A'}(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF})]$ は光励起振幅である。回転微細構造準位分布はスカラー量であるため、(1-68)式のように $(\phi_{SF}, \theta_{SF}, \gamma_{SF})$ について積分した量が観測値と対応する。(4-60)式に(4-56)~(4-59)式を代入し $P(F_1; I/I^*) = |C(F_1; I/I^*)|^2, P(F_2; I/I^*) = |C(F_2; I/I^*)|^2$ を求めると次のように書ける[11]。

$$\begin{aligned}
P(F_1; I) = & \sqrt{1 - p_{LZ}} \mathbf{M}_{3A'} \cdot \mathbf{M}_{4A'} \cos[\phi_{3A'}(R_{\max}, R_0) - \phi_{4A'}(R_{\max}, R_0) + \phi_S] \\
& - \sqrt{p_{LZ}} \mathbf{M}_{3A'} \\
& \cdot \mathbf{M}_{5A'} \cos[\phi_{3A'}(R_{\max}, R_0) - \phi_{4A'}(R_{\max}, R_{Cl}) - \phi_{5A'}(R_{Cl}, R_0) - \sigma_0^{LS}] \\
& - \sqrt{p_{LZ}(1 - p_{LZ})} \mathbf{M}_{4A'} \\
& \cdot \mathbf{M}_{5A'} \cos[\phi_{4A'}(R_{Cl}, R_0) - \phi_{5A'}(R_{Cl}, R_0) - \sigma_0^{LS} + \phi_S] + \frac{\mathbf{M}_{3A'}^2}{2} \\
& + \frac{(1 - p_{LZ})}{2} \mathbf{M}_{4A'}^2 + \frac{p_{LZ}}{2} \mathbf{M}_{5A'}^2,
\end{aligned} \tag{4-61}$$

$$\begin{aligned}
P(F_2; I) = & -\sqrt{1 - p_{LZ}} \mathbf{M}_{3A'} \cdot \mathbf{M}_{4A'} \cos[\phi_{3A'}(R_{\max}, R_0) - \phi_{4A'}(R_{\max}, R_0) + \phi_S] \\
& + \sqrt{p_{LZ}} \mathbf{M}_{3A'} \\
& \cdot \mathbf{M}_{5A'} \cos[\phi_{3A'}(R_{\max}, R_0) - \phi_{4A'}(R_{\max}, R_{Cl}) - \phi_{5A'}(R_{Cl}, R_0) - \sigma_0^{LS}] \\
& - \sqrt{p_{LZ}(1 - p_{LZ})} \mathbf{M}_{4A'} \\
& \cdot \mathbf{M}_{5A'} \cos[\phi_{4A'}(R_{Cl}, R_0) - \phi_{5A'}(R_{Cl}, R_0) - \sigma_0^{LS} + \phi_S] + \frac{\mathbf{M}_{3A'}^2}{2} \\
& + \frac{(1 - p_{LZ})}{2} \mathbf{M}_{4A'}^2 + \frac{p_{LZ}}{2} \mathbf{M}_{5A'}^2,
\end{aligned} \tag{4-62}$$

$$\begin{aligned}
P(F_1; I^*) = & \sqrt{1 - p_{LZ}} \mathbf{M}_{5A'} \cdot \mathbf{M}_{6A'} \cos[\phi_{6A'}(R_{\max}, R_0) - \phi_{5A'}(R_{\max}, R_0) + \phi_S] \\
& + \sqrt{p_{LZ}} \mathbf{M}_{4A'} \\
& \cdot \mathbf{M}_{6A'} \cos[\phi_{6A'}(R_{\max}, R_0) - \phi_{5A'}(R_{\max}, R_{Cl}) - \phi_{4A'}(R_{Cl}, R_0) + \sigma_0^{LS}] \\
& + \sqrt{p_{LZ}(1 - p_{LZ})} \mathbf{M}_{4A'} \\
& \cdot \mathbf{M}_{5A'} \cos[\phi_{4A'}(R_{Cl}, R_0) - \phi_{5A'}(R_{Cl}, R_0) - \sigma_0^{LS} + \phi_S] + \frac{\mathbf{M}_{6A'}^2}{2} \\
& + \frac{(1 - p_{LZ})}{2} \mathbf{M}_{5A'}^2 + \frac{p_{LZ}}{2} \mathbf{M}_{4A'}^2,
\end{aligned} \tag{4-63}$$

$$\begin{aligned}
P(F_2; I^*) = & -\sqrt{1 - p_{LZ}} \mathbf{M}_{5A'} \cdot \mathbf{M}_{6A'} \cos[\phi_{6A'}(R_{\max}, R_0) - \phi_{5A'}(R_{\max}, R_0) + \phi_S] \\
& - \sqrt{p_{LZ}} \mathbf{M}_{4A'} \\
& \cdot \mathbf{M}_{6A'} \cos[\phi_{6A'}(R_{\max}, R_0) - \phi_{5A'}(R_{\max}, R_{Cl}) - \phi_{4A'}(R_{Cl}, R_0) + \sigma_0^{LS}] \\
& + \sqrt{p_{LZ}(1 - p_{LZ})} \mathbf{M}_{4A'} \\
& \cdot \mathbf{M}_{5A'} \cos[\phi_{4A'}(R_{Cl}, R_0) - \phi_{5A'}(R_{Cl}, R_0) - \sigma_0^{LS} + \phi_S] + \frac{\mathbf{M}_{6A'}^2}{2} \\
& + \frac{(1 - p_{LZ})}{2} \mathbf{M}_{5A'}^2 + \frac{p_{LZ}}{2} \mathbf{M}_{4A'}^2.
\end{aligned} \tag{4-64}$$

(4-61)~(4-64)式の \mathbf{M}_k は(1-79)式で定義した、核の自由度に対して積分された遷移モーメントで

ある。(4-61)式の右辺第一項は、3A'に振幅 $\mathbf{M}_{3A'}$ で生じた解離波束と、4A'上に振幅 $\mathbf{M}_{4A'}$ で生

じ、断熱的にIチャンネルに相関した、解離波束間の量子干渉項である。同様に、(4-61)式右辺

第二項は、3A'に振幅 $\mathbf{M}_{3A'}$ で生じた解離波束と、5A'上に振幅 $\mathbf{M}_{5A'}$ で生じ、透熱的にIチャンネルに相関した、解離波束間の量子干渉項である。振動準位 $v=2$ の CN はエネルギー的に I*チャンネルでは相関しない。そのため、4A'と 5A'間の円錐交差に起因する非断熱遷移を無視し、 $p_{LZ} = 0, \phi_S = 0, \sigma_0^{LS} = 0$ を(4-61), (4-62)式に代入すると次式が得られる。

$$P(F_1; I) = \mathbf{M}_{3A'} \cdot \mathbf{M}_{4A'} \cos[\phi_{3A'}(R_{\max}, R_0) - \phi_{4A'}(R_{\max}, R_0)] + \frac{t_{3A'}^2}{2} + \frac{t_{4A'}^2}{2}, \quad (4-65)$$

$$P(F_2; I) = -\mathbf{M}_{3A'} \cdot \mathbf{M}_{4A'} \cos[\phi_{3A'}(R_{\max}, R_0) - \phi_{4A'}(R_{\max}, R_0)] + \frac{t_{3A'}^2}{2} + \frac{t_{4A'}^2}{2}. \quad (4-66)$$

(4-65), (4-66)式を(2-2)式に代入すると $v=2$ の CN についての、指標 $f(N)$ の理論表式が得られる。

$$f(N) = 2\sqrt{1 - p_{LZ}} \mathbf{M}_{3A'} \cdot \mathbf{M}_{4A'} \cos \Delta\phi / \sigma_I \quad (4-67)$$

$$\Delta\phi = \phi_{3A'}(R_{\max}, R_0) - \phi_{4A'}(R_{\max}, R_0) \quad (4-68)$$

ただし、 σ_I はIチャンネルの断面積であり、A''状態の寄与を考慮すると、次式で与えられる。

$$\sigma_I = \mathbf{M}_{3A'}^2 + \mathbf{M}_{4A'}^2 + \mathbf{M}_{2A''}^2 + \mathbf{M}_{4A''}^2 \quad (4-69)$$

(4-67)式から、励起点から漸近領域までの、3A'と 4A'間の量子干渉効果が、指標 $f(N)$ に現れる。

$\Delta\phi$ の N 依存性と λ 依存性を調べるため、古典的軌跡に沿った作用積分の計算によって、 $\Delta\phi$ を計算した。古典的ハミルトン関数は次式で与えられる。

$$H_k^c(R, \theta, P, N) = \frac{P^2}{2M} + \left(\frac{1}{2MR^2} + \frac{1}{2\mu r^2} \right) N^2 + V_k(R, \theta). \quad (4-70)$$

$V_n(R, \theta)$ は電子状態 k の PES である。そして、以下(4-71)~(4-74)式のハミルトンの運動方程式

を $R = R_{\max} = 13 \text{ bohr}$ に到達する時間 $t = t_{\max}$ まで積分して、古典的軌跡を得た。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{P}{M'} \quad (4-71)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \left(\frac{1}{MR^2} + \frac{1}{\mu r^2} \right) N, \quad (4-72)$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{N^2}{MR^3} - \frac{\partial V_n(R, \theta)}{\partial R}, \quad (4-73)$$

$$\frac{dN}{dt} = - \frac{\partial V_n(R, \theta)}{\partial \theta}. \quad (4-74)$$

この古典的軌跡に沿って、3A' と 4A' の位相差を作用積分によって得た。

$$\begin{aligned} & \phi_k(t + \Delta t) \\ &= \phi_k(t) + \sqrt{2M \left(E(\lambda) + E_i - E_{\text{vib}} - V_k(R(t), \theta(t)) - \left(\frac{1}{2MR(t)^2} + \frac{1}{2\mu r^2} \right) N(t)^2 \right)} \\ & \cdot \frac{P(t)}{M} \Delta t \end{aligned} \quad (4-75)$$

ただし、CN の $v=2$ の振動エネルギーを $E_{\text{vib}} = 2\omega_{\text{CN}} = 4137.4 \text{ cm}^{-1}$ とした。初期条件は

$E(\lambda) + E_i - E_{\text{vib}} = V_k(R', 0)$ を満たす R' から、伸縮振動を古典的調和振動とみなした場合の振

幅 R_h を引いた $R_0 = R' - R_h$ を中心にして、変角振動についても古典的調和振動とみなしてラ

ンダムにマッピングした。

図 15(a), (b), (c) は励起波長 $\lambda = 249, 266, 281.5 \text{ nm}$ における $\cos \Delta\phi$ のプロットである。このように、半古典的な $\cos \Delta\phi$ の計算によって、Zare らによる実験結果を定性的に再現することができた。

この計算結果から、我々が新たに提唱した解離の漸近領域における非断熱遷移のモデルが妥当であることを示すことができた。さらに、30 年以上未解決のままであった、回転微細構造準位分布差 $f(N)$ を、CN のスピン角運動量の再結合に起因する RZD 型の非断熱遷移を通して、3A' と 4A' の PES 上に同時に生じた解離波束間の量子干渉効果によって説明することができた。

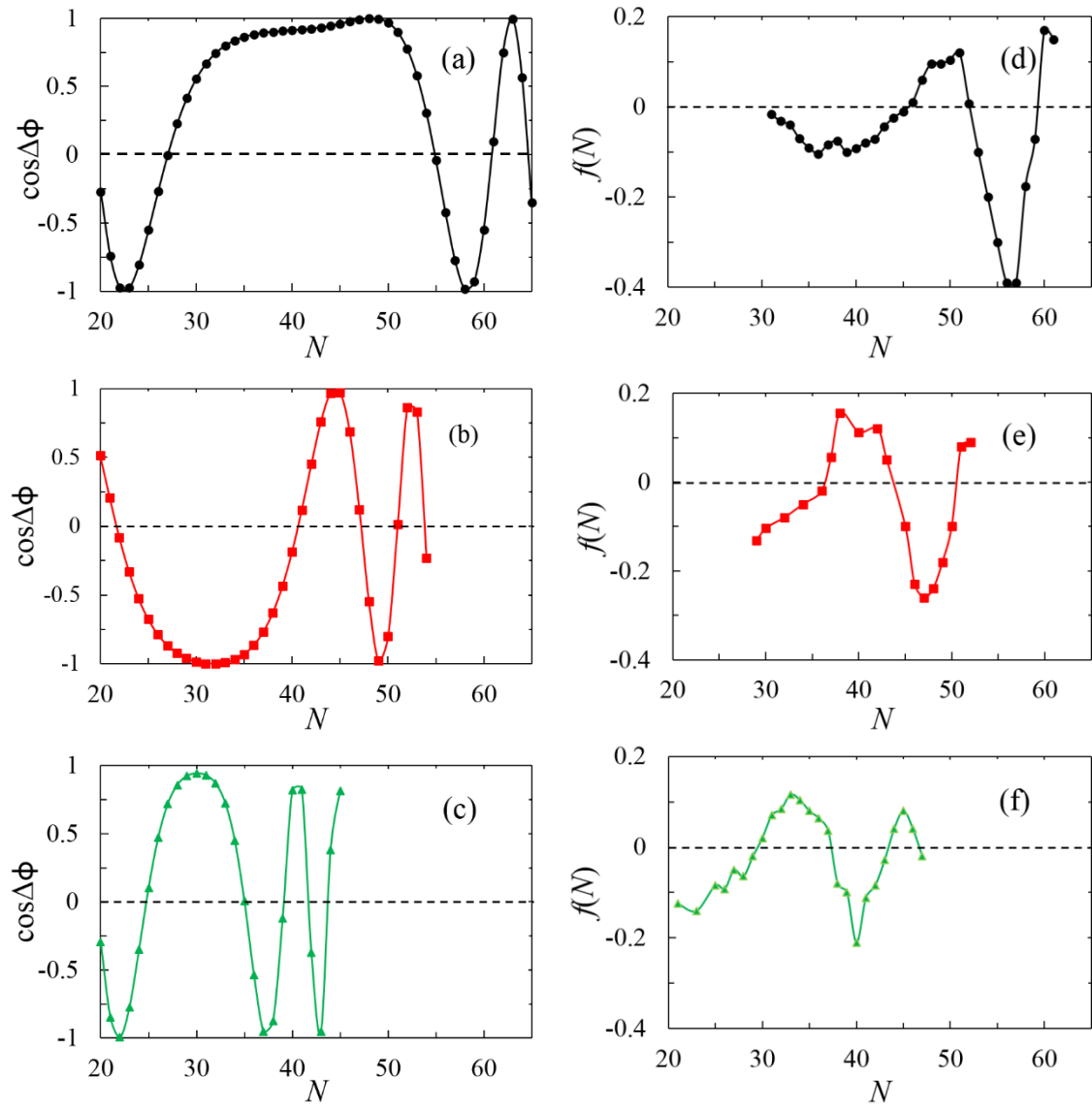


図 15: $\cos \Delta \phi$ の計算結果. (a) 249 nm, (b) 266 nm, (c) 281.5 nm. (d), (e), (f) は Zare らによる 249, 266, 281.5 nm における実験結果[20](図 7 と同一)

第五章 遷移モーメントおよび吸収断面積の解析

5-1 遷移モーメントの R, θ 依存性と吸収断面積

図 5, 6 から計算された平衡核間距離と分光定数の計算値は $R_e = 5.01 a_0$, $\omega_R = 478 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_\theta = 296 \text{ cm}^{-1}$ で、実験値 $R_e^{\text{exp}} = 4.99 a_0$ [62], $\omega_R^{\text{exp}} = 498 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_\theta^{\text{exp}} = 304 \text{ cm}^{-1}$ [34] と概ね一致した。

表 3. HF 型と resp 型の TDM の Cont-SOCI および SOCI 法による計算結果 ($R=5, \theta=0$).

| | $\mu_x^{\text{H-F}}(^3\Pi_1)$ | $\mu_z^{\text{H-F}}(^3\Pi_{0+})$ | $\mu_x^{\text{H-F}}(^1\Pi_1)$ | $\mu_x^{\text{resp}}(^3\Pi_1)$ | $\mu_z^{\text{resp}}(^3\Pi_{0+})$ | $\mu_x^{\text{resp}}(^1\Pi_1)$ |
|-----------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| cont-SOCI | 0.033 | 0.003 | 0.094 | 0.035 | 0.103 | 0.103 |
| SOCI | 0.033 | 0.101 | 0.097 | 0.035 | 0.105 | 0.104 |

表 3 に平衡配置($R=5, \theta=0$)における TDM の計算結果をまとめて示す。まず通常の計算手法である H-F 型 TDM の計算値において、 $^1\Pi_1$ とその $^1\Pi_1$ から強度借用で値を持つ $^3\Pi_1$ の TDM は、cont-SOCI 法でも SOCI 法でもほぼ同じ値を示している。しかし $^3\Pi_{0+}$ への TDM は、cont-SOCI と SOCI の間で大きな差がある(図 16)。

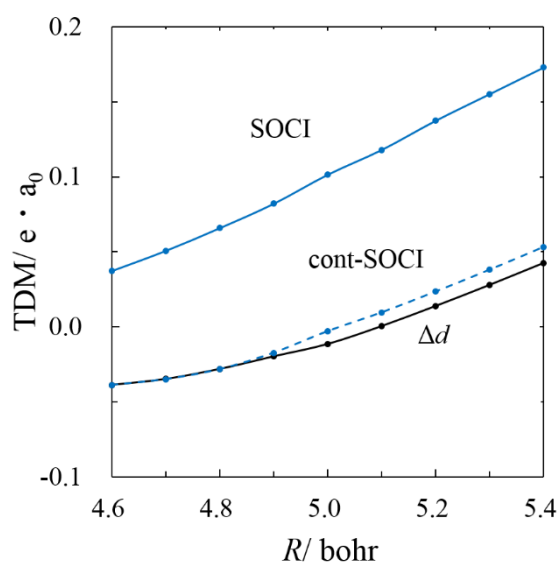


図 16. SOCI(青実線), cont-SOCI 計算(青破線)によって得られた $^3\Pi_{0+}$ の TDM の R 依存性. Δd は $^1\Sigma_0^+$ 状態と $^3\Pi$ 状態の双極子モーメントの差の関数であり、(5-11)式で定義されている。

そこで、それらの遷移密度行列を分析したところ、 $\rho_{\sigma^*\sigma}^{^3\Pi_{0+} \leftarrow X^1\Sigma_0^+} \equiv \langle ^3\Pi_{0+} | X_{\sigma^*}^\dagger X_\sigma | X^1\Sigma_0^+ \rangle$ の値が cont-SOCI 法の場合 -0.0029 であるのに対して、SOCI 法の場合 0.0624 であり、大きく異なることが分かった。ここで、 X^\dagger, X は第二量子化生成、消滅演算子で、 σ, σ^* はそれぞれ I-C 結合性 σ 軌道, I-C 反結合性 σ 軌道である。I 上の非結合性 π 軌道を n_x, n_y とすると、Franck-Condon 領域で基底状態 X^0+ に寄与をする主な電子配置は $\sigma^2 n_x^2 n_y^2 \sigma^{*0}, \sigma^2 n_x^2 n_y^1 \sigma^{*1}, \sigma^2 n_x^1 n_y^2 \sigma^{*1}, \sigma^1 n_x^2 n_y^2 \sigma^{*1}$ である。これらに $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 型励起演算子 $X_{\sigma^*}^\dagger X_\sigma$ を作用して生じる電子配置は $\sigma^1 n_x^2 n_y^2 \sigma^{*1}, \sigma^1 n_x^2 n_y^1 \sigma^{*2}, \sigma^1 n_x^1 n_y^2 \sigma^{*2}, \sigma^0 n_x^2 n_y^2 \sigma^{*2}$ である。つまり cont-SOCI 計算において $^3\Pi_{0+}$ に含まれる電子配置のうち $^1\Sigma^+(\sigma \rightarrow \sigma^*), ^3\Pi(\sigma, n_x \rightarrow \sigma^{*2}), ^3\Pi(\sigma, n_y \rightarrow \sigma^{*2}), ^1\Sigma^+(\sigma^2 \rightarrow \sigma^{*2})$ 型電子配置の寄与が過小評価されている可能性が考えられる。特に $^3\Pi(\sigma, n_x \rightarrow \sigma^{*2}), ^3\Pi(\sigma, n_y \rightarrow \sigma^{*2}), ^1\Sigma^+(\sigma^2 \rightarrow \sigma^{*2})$ は基底電子配置からみて二電子励起配置でそのエネルギーは非常に高く、cont-SOCI 計算にそれらを主配置として持つ SF CI 状態を含めるのは非効率的である。さらに、 $(\rho_{\pi^*n}^{^3\Pi_{0+} \leftarrow X^1\Sigma_0^+}, \rho_{\pi^*\pi}^{^3\Pi_{0+} \leftarrow X^1\Sigma_0^+})$ の値についても、cont-SOCI 法の場合 (0.0011, 0.0031) であるのに対し、SOCI 法の場合 (0.0209, 0.0111) であり、大きな計算方法依存性 (cont-SOCI or SOCI) が存在することが分かった。この理由として、3-1 で示した TDM の計算における cont-SOCI 法に含める SF 状態に $^3\Sigma^-(n \rightarrow \pi^*)$ and $^3\Sigma^-(\pi \rightarrow \pi^*)$ が含まれていないことが挙げられる。これらのことから逆に、ICN 分子の HF 型 TDM は、SOCI 法を用いた方が効率よく計算できることが分かる。次に response 型の計算結果を見ると、 $^3\Pi_{0+}$ の遷移モーメントを含めて cont-SOCI の結果と SOCI の結果はよく一致している。さらに SOCI 法による resp 型と HF 型の TDM の値は相互によく一致している。このように SOCI 法による resp

型の計算値は計算方法依存性が小さく数値的に安定している。

以上の計算結果から ICN はその $R=5.0 a_0$ の平衡構造において、 $\mu_{3\Pi_{0+}}:\mu_{1\Pi_{1x}}:\mu_{1\Pi_{1y}} \cong 1:1:1$ の大きさの TDM を持つことが分かった。しかし、遷移強度がこの平衡構造の遷移モーメントだけで決まり (Condon 近似)、さらに、1 光子同時 (コヒーレント) 励起の効果が無視できると仮定するなら、(1-75)式から、生成物の空間分布はほぼ等方的 ($\beta \approx 0$) になるはずで、ICN 分子の \tilde{A} バンド光励起は平行遷移が主成分であるとする従来の実験結果と矛盾してしまう。そこで本論文では、実際の遷移振幅の大きさを振動波動関数, TDM 関数の重なりとして non-Condon 効果を含めてより正確に評価し、理論的に作成した吸収スペクトルを実験結果と比較することで、TDM 関数の正確さを評価する。

図 17 に SOCI 計算による H-F 型と resp 型の TDM、および 0 点準位の振動波動関数 $\psi_0^{\text{str}}(R)$ を R の関数($\theta=0$)として示す。以降、電子状態のラベルとして A' , A'' を用いることにするが、状態の相関は $1A'(X^1\Sigma^+_0)$, $2A'/1A''(^3\Pi_2)$, $3A'/2A''(^3\Pi_1)$, $3A''(^3\Pi_0)$, $4A'(^3\Pi_{0+})$, $5A'/4A''(^1\Pi_1)$, $5A''(^3\Sigma^+_0)$, $6A'/6A''(^3\Sigma^+_1)$ である。同様に図 18 に SOCI 計算による H-F 型と resp 型の TDM、および 0 点準位の振動波動関数 $\psi_0^{\text{bend}}(\theta)$ を θ の関数($R=5 a_0$)として示す。ここで $4A'$ の x 成分の遷移モーメント $\mu_{4A'x}$ はすべての θ において 0.001 以下であったため載せていない。また、 $2A''$, $4A''$ への y 成分の遷移モーメント $\mu_{2A''y}, \mu_{4A''y}$ は θ の関数として、それぞれ $\mu_{3A'x}, \mu_{5A'x}$ とほぼ同じ値を持って変化したため省略した。

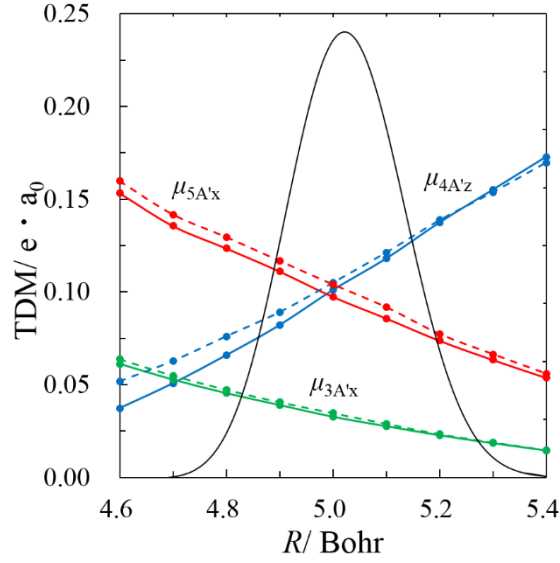


図 17. SOCI 法により計算された $3A'x$ (緑), $4A'z$ (青), $5A'x$ (赤) の H-F 型(実線), resp 型(破線)の TDM の R 依存性.

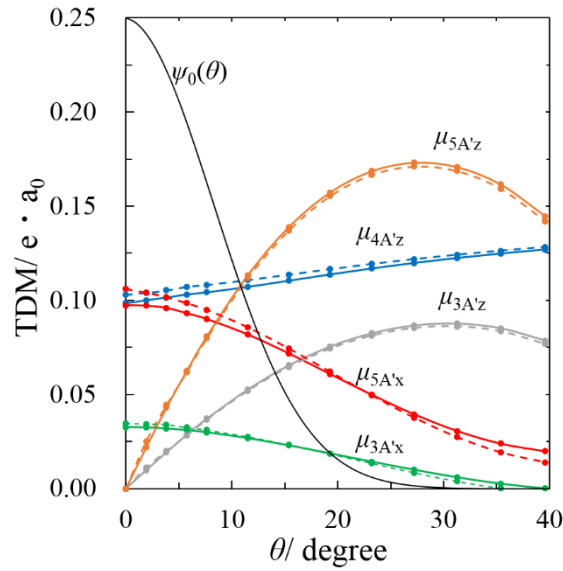


図 18. SOCI 法により計算された $3A'x$ (緑), $3A'z$ (灰色), $4A'z$ (青), $5A'x$ (赤), $5A'z$ (オレンジ) の H-F 型(実線), resp 型(破線)の TDM の θ 依存性. $4A'x$ の TDM はすべての θ で 0.001 以下であるため載せていない。

特にこの図 18 において $^1\Pi_1$ への TDM の z 成分 $\mu_{5A'z}$ の θ 依存性は注目に値する。つまり、

直接解離を仮定して ICN の光解離生成物の空間分布を考えると、 $\theta = 0$ では対称性の制限

により $\mu_{5A'z} = 0$ であるため、 $5A'$ への電子励起は $\mu_{5A'x}$ 成分による $\beta = -1$ の垂直遷移生成物だ

けを与える。しかし $\theta > 10^\circ$ ではむしろ $\mu_{5A'x} < \mu_{5A'z}$ になるため、大きな変角を伴った電子

基底状態からの $5A'$ への電子励起は、 $\beta > 0$ の平行遷移の成分を持つ生成物も与えるようになる。同様の θ 依存性は、この $5A'$ から遷移強度を借りて遷移許容になる $3A'$ への遷移モーメント $\mu_{3A'x}, \mu_{3A'z}$ についても見られる。さらに興味深いのは、ICN が変角しても $4A'$ への電子遷移における $\mu_{4A'x}$ の寄与は無視しうる程度である点である。以上の結果は、本論文における重要な結論の一つである。

図 19(a) に、先に説明した TDM を用い、室温(300 K)における始状態の振動分布を仮定して行った吸収全断面積と、それを各遷移モーメントの寄与に分割した結果を示す。ただし、I-C の伸縮振動および \angle ICN の変角振動の量子数をそれぞれ v, n としたとき、全断面積の計算における振動始状態として、 $(v, n) = (0, 0):(0, 1):(1, 0):(0, 2):(1, 1)$ を考慮した。室温(300 K)における分布は $(v, n) = (0, 0):(0, 1):(1, 0):(0, 2):(1, 1) = 0.559:0.270:0.049:0.098:0.024$ である。 $(2, 0)$ は Boltzmann 因子が非常に小さいため、始状態の分布として考慮しなかった。さらに図 19(b) には、特に低励起波数領域の $4A', 3A', 2A''$ の部分断面積の計算結果を示す。また図 19(c) は、その理論全断面積を $+600 \text{ cm}^{-1}$ シフトさせたものと Leone らの実験結果を比較している。

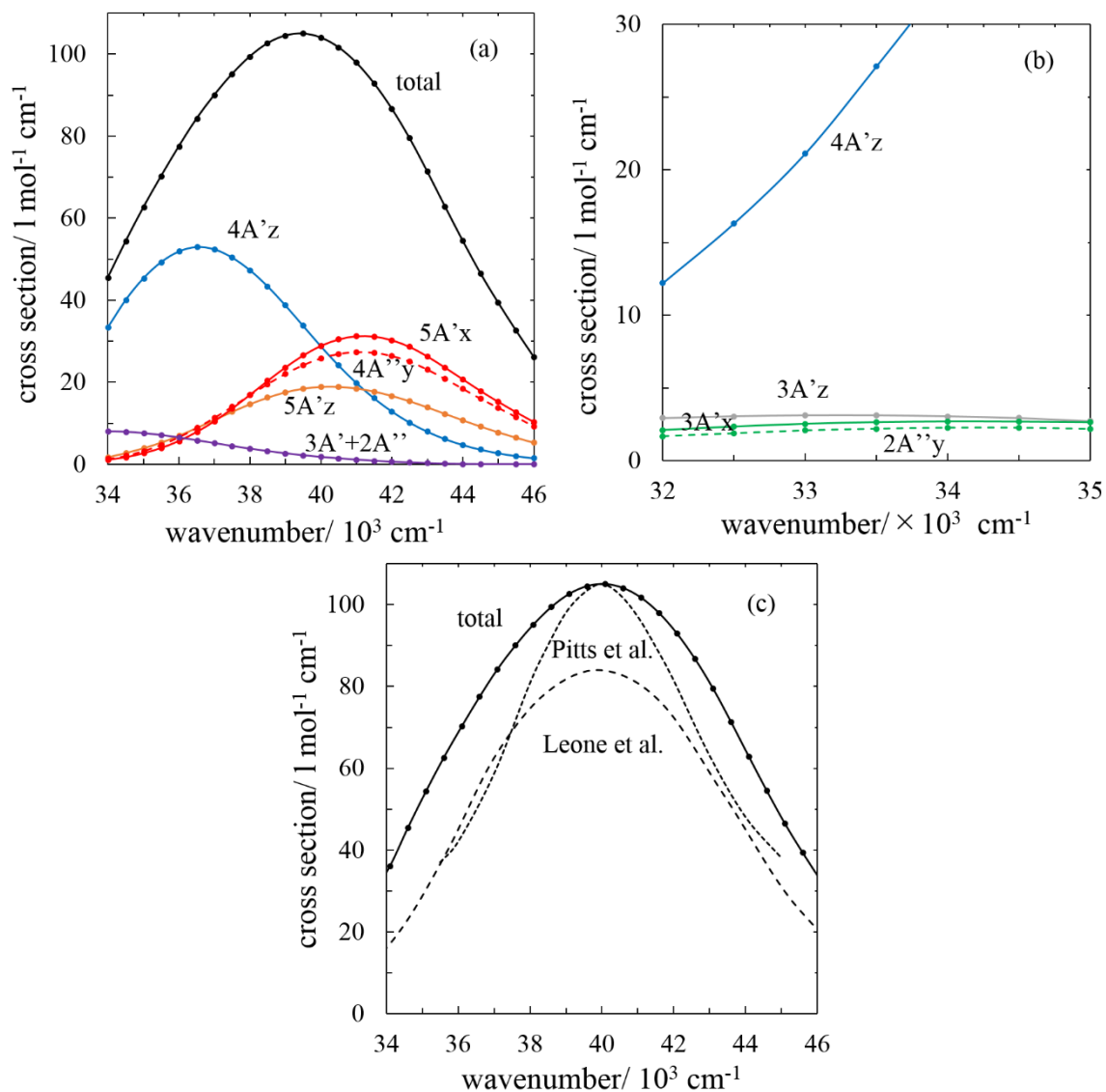


図 19(a) 全断面積(黒実線)と $4A'z$ (青), $5A'x$ (赤実線), $4A''y$ (赤破線), $5A'z$ (オレンジ), $3A'+2A''$

(緑)の部分断面積の計算結果。(b) ICN の \tilde{A} -band 光解離反応の低エネルギー帯の $4A'z$ (青),

$3A'z$ (灰), $3A'x$ (緑実線), $2A''y$ (緑破線)の部分断面積。(c) $+600 \text{ cm}^{-1}$ シフトさせた全断面積の計

算結果(黒実線)と Leone らの全断面積の実験結果[63] (黒破線)、Pitts らの全断面積の実験結果

[64]の比較。

表 4 は、我々の理論全断面積および、実験値として Leone ら[63], Pitts ら[64], McGlynn ら[65]

の、band max, ピーク断面積、半値幅(FWHM)、ピーク断面積×半値幅の値を示す。

表 4. 理論/実験の吸収断面積のデータ

| | This study | Leone et al.[63] | Pitts et al.[64] | McGlynn et al.[65] |
|--|------------|------------------|------------------|--------------------|
| Band max/ cm^{-1} | 39400 | 40000 | 40000 | 39800 |
| σ_{max} / l/mol cm | 105 | 84 | 105 | 125 |
| FWHM/ cm^{-1} | 9700 | 8400 | 7000 | 8200 |
| $\sigma_{\text{max}} \times \text{FWHM}$ / $\times 10^4 \text{ l/mol cm}^2$ | 102 | 70.6 | 73.5 | 103 |

理論全断面積の概形とピークの高さは、Leone らの実験結果[63]とよく一致した。理論全断面積のピークの高さは 105 l/mol cm で、Pitts らの実験結果 105 l/mol cm [64]とよく対応した。理論全断面積の半値幅は、3 つの実験値を少し過大評価したが、半値幅 $\times \sigma_{\text{max}}$ は McGlynn らの実験結果[65]とよく対応した。

正確かつ、バランスした TDM の計算のため、本論文では完全活性空間(CAS) multireference first-order (FO) CI 法を用いた。このため、FC 領域において、励起状態と比較して、基底状態における電子相関が過小評価され、垂直励起エネルギーも過小評価された可能性がある。同一の理由で、解離エネルギーが 0.01 Hartree 程度過小評価され、解離 PES の傾きが FC 領域で過大評価されているため、表 4 にあるように、吸収全断面積の FWHM が実験結果と比較して大きくなっていると考えられる。

電子励起状態 n の吸収断面積に対する寄与は、近似的に基底電子状態の振動波動関数、基底状態から励起状態 n への遷移モーメント μ_n 、解離連続波動関数の重なり積分、つまり、(1-79)式の M_n で与えられる。Schinke らの reflection principle の議論によると、解離連続波動

関数の振幅は、古典的転向点におけるポテンシャルエネルギーの勾配の絶対値の逆数に比例する[7]。図 5 によると、4A' と 5A' のポテンシャルエネルギーの勾配に大きな差はないため、以下では、基底状態の振動波動関数と TDM 関数の重なりだけで、断面積への寄与の大きさを議論する。

先に¹Π₁(5A')への TDM の z 成分 $\mu_{5A'z}$ が顕著な θ 依存性を示すことを強調した。図 19(a) によるとこの平行成分に寄与する $\mu_{5A'z}$ は、 \tilde{A} -band の中で常に $\mu_{5A'x}$ の半分以上の強度を持つことが分かる。したがって、 β の観測値が正の値を取るのは、次に述べる \angle ICN の変角振動と C-I 結合距離の伸縮振動に関する 2 種類の non-Condon 効果が重要な起因すると考えられる。(1) ICN 分子の変角振動の固有波数は 304 cm⁻¹ と小さく、室温において変角振動が励起した状態も無視できない。実際変角振動の第一励起状態の 2 重の縮重度を考慮すると、その量子数が 0 と 1 の分布比は 7:3 程度である。この効果のために従来は垂直遷移だけに寄与するとみなされた 5A' への電子遷移の一部は平行成分に寄与する。(2) 電子基底状態で振動準位が 0 点準位であっても、図 17 と 18 の $\psi_0^{\text{str}}(R), \psi_0^{\text{bend}}(\theta)$ と各 TDM の積の積分値((1-43) 式参照)から、変角振動も伸縮振動もともに、 $M_{4A'z}$ の方が $M_{5A'x}$ より大きな重なりを持つように寄与する。このため平衡配置で $\mu_{4A'z}:\mu_{5A'x}:\mu_{4A''y} \cong 1:1:1$ であっても、実際の遷移振幅の大きさは平行成分の方が大きくなる。結局、上記 2 種類の non-Condon 効果のために、 \tilde{A} -band 励起は平行遷移が主成分になると考えられる。

5-2 Natural orbital 解析

直線構造における 4A', 5A' 状態の主配置は、それぞれ¹Π($n_x \rightarrow \sigma^*$), ³Π($n_{x,y} \rightarrow \sigma^*$)で、ス

ピン多重度は異なるものの同じ電子配置 $n^3\sigma^{*1}$ を持つ。このため図 5、6 にあるように、それらの PES はよく似た振る舞いを示す。その反面、先に述べたように、 $\mu_{5A'z}$ は θ とともに急激に増加するのに対して、 $\mu_{4A'x}$ は実質的に 0 のままであった。次にこれら TDM の θ 依存性に見られる顕著な違いを分析するために、自然軌道(NO)解析を行う。まず各状態の CI 波動関数を使って評価した密度行列から求めた自然軌道に'をつけて、CI 計算の入力に用いた状態平均の SA-MCSCF 軌道と区別する。図 20(a) と (b) は $4A'$ 、 $5A'$ の各状態固有の NO $n'_x(4A')$ 、 $n'_x(5A')$ の xz 平面における等高線図である。

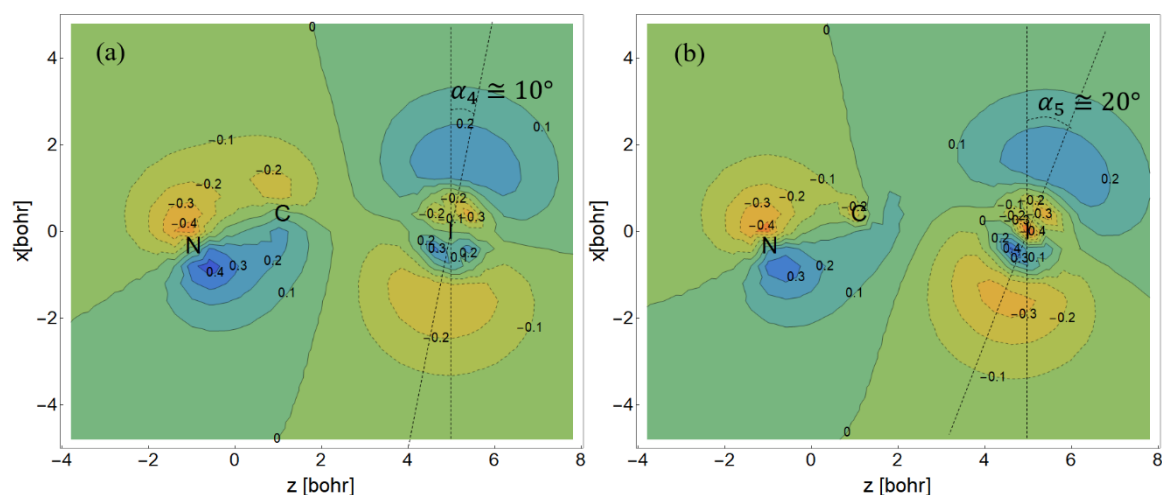


図 20 (a) $\theta=20^\circ$ における $4A'(^3\Pi_{0+})$ の自然軌道. (占有数 = 1.5724). I の非結合性 5p 軌道は $\alpha_4 \cong 10^\circ$ 時計回りに回転している。(b) $\theta=20^\circ$ における $5A'(^1\Pi_1)$ の自然軌道. (占有数 = 1.1872). I の非結合性 5p 軌道は $\alpha_5 \cong 20^\circ$ 時計回りに回転している。

このように、 $\theta=20^\circ$ で $n'_x(4A')$ と $n'_x(5A')$ の概形は大きく異なり、 $n'_x(4A')$ は I 原子上でその向きが変化するだけであるが、 $n'_x(5A')$ には σ 型の軌道がかなり混入している。各 NO を状態に共通な SA-MCSCF 軌道 n_{x,σ^*} で展開すると

$$n'_x(4A')(\theta = 20^\circ) \cong n_x \quad (5-1)$$

$$n'_x(5A')(\theta = 20^\circ) \cong 0.95 \times n_x + 0.27 \times \sigma^* \quad (5-2)$$

$$\sigma^{*'}(5A')(\theta = 20^\circ) \cong 0.95 \times \sigma^* - 0.27 \times n_x \quad (5-3)$$

で、確かに 4A' 状態と 5A' 状態の n'_x には、顕著な差が認められる。 $n'_x(5A')$ には σ^* 軌道が混入

しており、直交条件より、5A' 状態の σ^* の NO である $\sigma^{*'}(5A')$ には逆符号で n_x が混ざっている。

このように、分子構造の変角に伴う n_x 軌道と σ^* 軌道の間の混合は、1 重項が主成分の 5A' 状態では起こりやすいが、3 重項が主成分の 4A' 状態では起こりにくい。この現象は具体的に

多電子波動関数を Slater 行列式で表現すると分かりやすい。 z, x 軸を直線構造における ICN

分子軸、それに垂直で平面内の軸と定義する。図 20(b)に示すように、Jacobi 座標の角度 $\theta =$

20° と I の 5px 軌道の変角 $\alpha_5 \cong 20^\circ$ は一致している。他の θ でも、この $\theta \cong \alpha_5$ の関係が成り立

つことが確認された。そこで、5A' について、 θ 変角したときの NO $n_{x'}, \sigma_z^*$ は、直線構造にお

ける NO n_x, σ_z^* を用いて、次式のように表現できる。

$$\begin{bmatrix} n_{x'} \\ \sigma_{z'}^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_x \\ \sigma_z^* \end{bmatrix}. \quad (5-4)$$

したがって、 θ 変角した場合の $^1\Pi_{x'}$ 状態と $^3\Pi_{x'}$ 状態は、2 重占有軌道を省略して次のように表

現される。

$$^1\Pi_{x'}(n_{x'} \rightarrow \sigma_{z'}^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\|n_{x'} \overline{\sigma_{z'}^*}\| + \|\sigma_{z'}^* \overline{n_{x'}}\|) \quad (5-5)$$

$$= -\sin 2\theta (\|n_x \overline{n_x}\| - \|\sigma_z^* \overline{\sigma_z^*}\|) / \sqrt{2} + \cos 2\theta (\|n_x \overline{\sigma_z^*}\| + \|\sigma_z^* \overline{n_x}\|) / \sqrt{2},$$

$$^3\Pi_{x'}(n_{x'} \rightarrow \sigma_{z'}^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\|n_{x'} \overline{\sigma_{z'}^*}\| - \|\sigma_{z'}^* \overline{n_{x'}}\|) = (\|n_x \overline{\sigma_z^*}\| - \|\sigma_z^* \overline{n_x}\|) / \sqrt{2}. \quad (5-6)$$

ここで、 $\| \cdot \|$ は規格化した Slater 行列式を、また例えばその中に含まれる $n_x \overline{n_x}$ はそれぞれ $n_x \alpha$ 、

$n_x \beta$ の 1 電子スピン軌道を意味する。(5-4)式の 1 電子軌道の混合により、1 重項の(5-5)は、

基底電子状態である始状態 $\|n_x \overline{n_x}\|$ を含む異なる電子配置を生成するが、三重項状態の(5-6)式

は、(5-5)式右辺に現れたような 2 重占有構造は取れず、単に含まれる 1 電子軌道が入れ替わった電子配置を取るだけである。この変換性の違いは、要するに行列式の性質あるいは Pauli の排他原理そのものの一表現である。[66] $\|n_x \bar{n}_x\|$ は始状態であるため、 Ψ^G と表記すると、 $\mu_x(5A')$, $\mu_z(5A')$ は次式で与えられる。

$$\mu_x(5A') = \langle {}^1\Pi_x(n_{x'} \rightarrow \sigma_{z'}^*) | x | \Psi^G \rangle = \sqrt{2} \cos 2\theta \langle \sigma^* | x | n_x \rangle, \quad (5-7)$$

$$\mu_z(5A') = \langle {}^1\Pi_x(n_{x'} \rightarrow \sigma_{z'}^*) | z | \Psi^G \rangle = -\sqrt{2} \sin 2\theta \langle \Psi^G | z | \Psi^G \rangle. \quad (5-8)$$

つまり、図 18 にあるように $\mu_{5A'z}$ は $\sin 2\theta$ に比例して急激に増加する一方、 $\mu_{4A'x}$ は $\theta=0$ における 0 の値のまま変化しない。このように、 $\mu_{5A'z}$, $\mu_{4A'x}$ の θ 依存性はスピン多重度の違いに起因し、さらに $\mu_{3A'x}$, $\mu_{3A'z}$ の振る舞いは、それらがそれぞれ $\mu_{5A'x}$, $\mu_{5A'z}$ から強度を借りことに起因する。

5-3 ICN 分子と CH₃I 分子の比較

ICN 分子において、平衡配置の 4A' と 5A' の遷移モーメントの比は表 3 にあるように $\mu(^3\Pi_{0+}) : \mu(^1\Pi_1) = 0.105 : 0.104 \cong 1 : 1$ であった。他方、CH₃I 分子では $^3Q_{0+}$ への遷移モーメント $\mu(^3Q_{0+}) = 0.1825$ a.u. は 1Q への遷移モーメント $\mu(^1Q_1) = 0.0861$ a.u. に比べて顕著に大きい [67]。そこで CH₃I の $^3Q_{0+}$ の TDM と ICN の $^3\Pi_{0+}$ の TDM の大きさの違いとそれらの分子の電氣的性質の違いの関係について考察する。ICN、CH₃I とともに強いスピン軌道相互作用(SOI)を含むため、空間対称性×スピン対称性が同じ Ω 値を与える電子状態の間に強い混合が生じ、ICN の場合ではその基底状態 $|X0^+\rangle$ と $|0^+(\text{II})\rangle$ は、第 0 近似として

$$|X0^+\rangle = a|{}^1\Sigma_0^+\rangle - b|{}^3\Pi_{0+}\rangle \quad (5-9)$$

$$|0^+(\text{II})\rangle = b|{}^1\Sigma_0^+\rangle + a|{}^3\Pi_{0+}\rangle \quad (5-10)$$

のように 1 重項 $X^1\Sigma_{0+}$ と 3 重項 $^3\Pi_{0+}$ を基底とするユニタリー変換の形式で表現される。双極

子モーメント演算子は、スピン非依存演算子であるから、これら 2 状態間の遷移モーメントは、 $^3\Pi_{0+}$ 状態と $X^1\Sigma_{0+}$ 状態の双極子モーメント d_z の差として、次式のように近似できる。

$$\langle 0^+(\Pi)|z|X0^+ \rangle = \Delta d = ab(d_z(^1\Sigma_0^+) - d_z(^3\Pi)) \quad (5-11)$$

実際に図 16 に示すように、SOC1 と cont-SOC1 の $^3\Pi_{0+}$ 状態への H-F 型 TDM と(5-11)により求めた Δd はよく似た振る舞いを示している。このように、 $^3\Pi_{0+}$ の TDM は、 $^3\Pi_{0+}$ 状態と $X^1\Sigma_{0+}$ 状態の期待値としての双極子モーメントの差に比例する。 CH_3I の $^3Q_{0+}$ の TDM も同様に、 $^3Q_{0+}$ 状態と XA_1 状態の双極子モーメントの差に比例し、ICN、 CH_3I の展開係数の積 ab は、それぞれの平衡構造において、0.0877, 0.0784 とほぼ同程度の大きさで、その R 依存性も同様である。したがって、これら 2 分子の平行遷移の TDM の大きさの違いは、 Δd の大きさの違いに起因することになる。 CH_3 基は電子供与性であり、 I は電子吸引性である。しかし、 CN 基と I はどちらも電子吸引性である。このため、基底状態における双極子モーメントは、 CH_3I の方が ICN よりも大きい。他方で、 $^3Q_{0+}$ ($^3\Pi_{0+}$) は 3 重項の covalent な性質により、どちらの分子の双極子モーメントも 0 に近い。以上の議論から、ICN の $^3\Pi_{0+}$ の TDM は、 CH_3I における $^3Q_{0+}$ の TDM より小さくなることが分かる。

一方、 $^1\Pi_1(^1Q_1)$ の TDM は(5-7)式から、 $\langle \sigma^*|x|n_x \rangle$ に比例する。 σ^* , n_x 軌道は C-I 反結合性、非結合性 π 軌道であるため、 $\langle \sigma^*|x|n_x \rangle$ は ICN と CH_3I の間に大きな差はない。このように、 CH_3 基と CN 基の電氣的性質の差が、平行遷移である $\mu(^3Q_{0+})$, $\mu(^3\Pi_{0+})$ の大きさに違いを生み出す。

5-4 実験結果の解析~5A'の平行成分の寄与~

5A'のz成分の遷移モーメント $\mu_{5A'z}$ を含めても、過去の実験における生成物分布と矛盾しないことを、特に詳細な Black ら[13, 14]および Hall[37]らの実験結果を用いて考察する。

Black は、Dixon[68]が定義した A~E フラクシオン(後述)のうち、B, C, E フラクシオンを測定した。遷移モーメントベクトル μ , 解離の速度ベクトル v , 回転角運動量ベクトル J とする

と、A, B, C, D, E フラクシオンは、それぞれ $\mu \parallel v \parallel J, \mu \parallel v \perp J, \mu \parallel J \perp v, \mu \perp v \parallel J, \mu \perp v \perp J$ のベクトル相関の関係にある生成物の収量を示す。解離軸方向をz軸に、ICNの分子面をxz平面に定義すると、 v, J はそれぞれz, y軸方向のベクトルである。すなわち、 μ_z, μ_y, μ_x 成分によって励起した分子は、励起直後の解離軸を保ったまま、解離が進行すると近似すると、(axial recoil 近似)、それぞれB, C, E フラクシオンに寄与することになる。A, D フラクシオンはコリオリ相互作用による axial recoil 近似からのずれの項である[37]。

まず我々の理論部分断面積の比は、Black ら[13, 14]が用いた $\lambda=249$ nm において次式であった。

$$\begin{aligned} \sigma_{3A'z} : \sigma_{3A'x} : \sigma_{2A''y} : \sigma_{4A'z} : \sigma_{5A'z} : \sigma_{5A'x} : \sigma_{4A''y} \\ = 0.062 : 0.076 : 0.061 : 0.32 : 0.18 : 0.26 : 0.24 \end{aligned} \quad (5-11)$$

ただし Table 4 の理論吸収スペクトルのピーク位置が Leone の実験結果を 600 cm⁻¹ 過小評価したことから、(5-11)式の値は図 19(a)において $\lambda=252.8$ nm の値とした。

3A', 2A''への吸収は、(5-11)にあるように、また図 19(b)と次の節で示すように $\lambda=300$ nm 以上でも相対的にかなり弱い。このためその寄与はこの節では無視し、残りの各励起状態への実験的部分吸収断面積を、その和(全断面積)が

$$\sigma_{4A'z} + \sigma_{5A'z} + \sigma_{5A'x} + \sigma_{4A''y} = 1 \quad (5-12)$$

を満たすように規格化されているものとして議論する。

文献[14]の Fig. 10 の全回転準位分布 (I チャンネルと I*チャンネルの回転準位分布) の和を、垂直成分と平行成分について取ると、それらの比は38:62である。axial recoil 近似を用い、また(5-11)にあるように理論的に $\sigma_{5A'x} \approx \sigma_{4A''y}$ であることから、垂直成分について次式が得られる。

$$\sigma_{5A'x} = \sigma_{4A''y} = 0.19 \quad (5-13)$$

そして本研究で見出した平行成分の断面積について以下の結果を得る。

$$\sigma_{4A'z} + \sigma_{5A'z} = 0.62 \quad (5-14)$$

この二つの平行成分の吸収強度をさらに分割するには、非断熱遷移を考慮する必要がある。

まず Black ら (文献[13]) と Leone ら (文献[63]) によると、249 nm における I*チャンネル生成物の量子収率は 0.43 である。また、ref. 14 の Fig. 8 より、I*チャンネルの垂直成分は 10%、平行成分は 90%であることがわかる。以上より、非断熱遷移確率を p_{LZ} とすると、垂直成分と平行成分のそれぞれに対して次の連立方程式を得る。

$$(1 - p_{LZ}) \times \sigma_{5A'x} = 0.43 \times 0.1 \quad (5-15)$$

$$(1 - p_{LZ}) \times \sigma_{5A'z} + p_{LZ} \sigma_{4A'z} = 0.43 \times 0.9 \quad (5-16)$$

上で求めた $\sigma_{5A'x} = 0.19$ を(5-15)式に代入すると、 $p_{LZ} = 0.77$ を得る。そして(5-16)式を用いることで、Black らの実験結果に従い、さらに $\sigma_{5A'z}$ の寄与を考慮に入れた部分断面積の分割結果として次式を得る。

$$\sigma_{4A'z} \cong 0.45, \sigma_{5A'z} \cong 0.17 \quad (5-17)$$

この実験結果と比較すると、(5-11)式で与えた我々の理論値は若干平行成分を過小評価するものの、我々の理論計算は、過去の実験結果と矛盾なく、5A'z 成分の寄与が 15-20%程度含

まれることを示している。

次に Hall らが Ref. 37 の Fig. 9 に与えた A~E フラクションの値を用いて $5A'z$ の寄与を概算する。以下の議論では、 $\lambda=249\text{ nm}$ と $\lambda=248\text{ nm}$ の差は、我々の図 19(a)から小さいため無視できるとして、Black ら[13]と Leone ら[63]の I*チャンネル生成物の量子収率 0.43 を用いた。さらに文献[37]のコリオリ相互作用に起因する A, D フラクションの値は無視する。

この文献[37]の Table VI の I チャンネルの B フラクションの数値と文献[14]の Fig. 9 の I チャンネルの回転準位分布から、I チャンネルの平行成分は 49 %, 垂直成分は 51 %であると概算できる。さらにその Table VI の I*チャンネルの B フラクションの数値と、文献[14]の Fig. 8 の I*チャンネル生成物の回転分布から、I*チャンネル生成物のうち、平行成分由来のものは 85 %, 垂直成分由来のものは 15%であることがわかる。このため垂直成分の和は

$$\sigma_{5A'x} + \sigma_{4A''y} = 0.57 * 0.51 + 0.43 * 0.15 = 0.36 \quad (5-18)$$

と計算される。さらに axial recoil 近似を仮定して垂直成分を分割すると

$$\sigma_{5A'x} = \sigma_{4A''y} = 0.18 \quad (5-19)$$

と求まる。非断熱遷移確率を p_{LZ} とすると、上の Black らの分析と同様に、次の 2 つの式が成り立つ。

$$(1 - p_{LZ}) \times \sigma_{5A'x} = 0.43 \times 0.15 \quad (5-20)$$

$$(1 - p_{LZ}) \times \sigma_{5A'z} + p_{LZ} \sigma_{4A'z} = 0.43 \times 0.85 \quad (5-21)$$

(5-19), (5-20)式より $p_{LZ} = 0.64$ である。この値を、(5-21)式および

$$p_{LZ} \times \sigma_{5A'z} + (1 - p_{LZ}) \sigma_{4A'z} = 0.57 \times 0.49 \quad (5-22)$$

に代入して

$$\sigma_{4A'z} \cong 0.47, \sigma_{5A'z} \cong 0.17 \quad (5-23)$$

が得られる。このように、Black ら[13, 14]および Hall ら[37]の実験結果から試算された、 $4A'$,

5A'の部分断面積はほぼ一致した。

筆者の知る限り、30 年以上にわたる ICN 分子の光解離反応の研究において、今まで誰も 5A'の平行成分の寄与 $\sigma_{5A',z}$ の重要性を考えてこなかった。過去になされた代表的な実験結果とも矛盾なく、長年にわたる ICN の研究で考慮されてこなかった、5A'の遷移モーメントの平行成分の重要性を明らかにできた。

5-6 Orientation parameter $C(N)$ の理論表式の導出と考察

1-4-3 で述べたように、励起光として円偏光を用いた場合のみ、orientation parameter は非 0 の値を持ちうる。円偏光を用いた場合の、光励起振幅ベクトル \mathbf{T}^\pm は次の式で与えられる。

$$\mathbf{T}^\pm = \begin{bmatrix} T_{3A'}^\pm \\ T_{4A'}^\pm \\ T_{5A'}^\pm \\ T_{6A'}^\pm \end{bmatrix}. \quad (5-24)$$

ただし、

$$T_{3A'}^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} [M_{3A',x} (\cos \theta_{SF} \cos \gamma_{SF} \pm i \sin \gamma_{SF}) + M_{3A',z} \sin \theta_{SF}] \quad (5-25)$$

$$T_{4A'}^\pm = \frac{M_{4A',z} \sin \theta_{SF}}{\sqrt{2}} \quad (5-26)$$

$$T_{5A'}^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} [M_{5A',x} (\cos \theta_{SF} \cos \gamma_{SF} \pm i \sin \gamma_{SF}) + M_{5A',z} \sin \theta_{SF}] \quad (5-27)$$

$$T_{6A'}^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} [M_{6A',x} (\cos \theta_{SF} \cos \gamma_{SF} \pm i \sin \gamma_{SF}) + M_{6A',z} \sin \theta_{SF}] \quad (5-28)$$

である。先で指摘した 4A'の x 成分の遷移モーメントは 0 であることを考慮している。終状態の確率振幅ベクトルは(4-60)式と同様に、半衝突散乱行列 S を用いて次式で与えられる。

$$\mathbf{C}^{\pm} = \begin{bmatrix} C^{\pm}(F_2; I) \\ C^{\pm}(F_1; I) \\ C^{\pm}(F_2; I^*) \\ C^{\pm}(F_1; I^*) \end{bmatrix} = \mathbf{S} \mathbf{T}^{\pm}. \quad (5-29)$$

orientation parameter $C(N)$ は、1-4-3 で述べたように、励起光として右回り円偏光を使用した場合の生成量と左回り円偏光を用いた場合の生成量の差として定義されるため、次式で与えられる。

$$C(F_1/F_2; I) = \frac{1}{2} \frac{\{P^+(F_1/F_2; I) - P^-(F_1/F_2; I)\}}{\sigma_I}. \quad (5-30)$$

$$C(F_1/F_2; I^*) = \frac{1}{2} \frac{\{P^+(F_1/F_2; I^*) - P^-(F_1/F_2; I^*)\}}{\sigma_{I^*}}. \quad (5-31)$$

ただし、 $P^{\pm}(F_1/F_2; I/I^*) = |C^{\pm}(F_1/F_2; I/I^*)|^2$ である。(5-29)式に(4-56)~(4-59)式を代入すると

(5-32)~(5-33)式が得られる。

$$\begin{aligned} C(F_2; I) &= \sqrt{1 - p_{LZ}} M_{3A',x} M_{4A',z} \sin[\phi_{3A'}(R_{\max}, R_0) - \phi_{4A'}(R_{\max}, R_0) - \phi_S] / \sigma_I \\ &+ \sqrt{p_{LZ}(1 - p_{LZ})} M_{5A',x} M_{4A',z} \sin[\phi_{4A'}(R_{Cl}, R_0) - \phi_{5A'}(R_{Cl}, R_0) + \phi_S - \sigma_0^{LS}] / \sigma_I, \end{aligned} \quad (5-32)$$

$$\begin{aligned} C(F_1; I) &= -\sqrt{1 - p_{LZ}} M_{3A',x} M_{4A',z} \sin[\phi_{3A'}(R_{\max}, R_0) - \phi_{4A'}(R_{\max}, R_0) - \phi_S] / \sigma_I \\ &+ \sqrt{p_{LZ}(1 - p_{LZ})} M_{5A',x} M_{4A',z} \sin[\phi_{4A'}(R_{Cl}, R_0) - \phi_{5A'}(R_{Cl}, R_0) + \phi_S - \sigma_0^{LS}] / \sigma_I, \end{aligned} \quad (5-33)$$

$$\begin{aligned} C(F_2; I^*) &= \sqrt{p_{LZ}} M_{6A',x} M_{4A',z} \sin[\phi_{5A'}(R_{\max}, R_{Cl}) + \phi_{4A'}(R_{Cl}, R_0) - \phi_{6A'}(R_{\max}, R_0) - \sigma_0^{LS}] / \sigma_{I^*} \\ &- \sqrt{p_{LZ}(1 - p_{LZ})} M_{5A',x} M_{4A',z} \sin[\phi_{4A'}(R_{Cl} - R_0) - \phi_{5A'}(R_{Cl} - R_0) + \phi_S - \sigma_0^{LS}] / \sigma_{I^*}, \end{aligned} \quad (5-34)$$

$$\begin{aligned} C(F_1; I^*) &= -\sqrt{p_{LZ}} M_{6A',x} M_{4A',z} \sin[\phi_{5A'}(R_{\max}, R_{Cl}) + \phi_{4A'}(R_{Cl}, R_0) - \phi_{6A'}(R_{\max}, R_0) - \sigma_0^{LS}] / \sigma_{I^*} \\ &- \sqrt{p_{LZ}(1 - p_{LZ})} M_{5A',x} M_{4A',z} \sin[\phi_{4A'}(R_{Cl}, R_0) - \phi_{5A'}(R_{Cl}, R_0) + \phi_S - \sigma_0^{LS}] / \sigma_{I^*}. \end{aligned} \quad (5-35)$$

(5-32)式と(5-33)式の和、(5-34)式と(5-35)式の和をとると、I, I*チャネルの orientation

parameter の表式が得られる。

$$\begin{aligned} C(N; I) &= 2\sqrt{p_{LZ}(1 - p_{LZ})} M_{5A',x} M_{4A',z} \sin[\phi_{4A'}(R_{Cl}, R_0) - \phi_{5A'}(R_{Cl}, R_0) + \phi_S - \sigma_0^{LS}] / \sigma_I, \end{aligned} \quad (5-36)$$

$$\begin{aligned} C(N; I^*) &= -2\sqrt{p_{LZ}(1 - p_{LZ})} M_{5A',x} M_{4A',z} \sin[\phi_{4A'}(R_{Cl}, R_0) - \phi_{5A'}(R_{Cl}, R_0) + \phi_S - \sigma_0^{LS}] / \sigma_{I^*}, \end{aligned} \quad (5-37)$$

このように、I チャンネルと I*チャンネルの orientation パラメータの符号は逆である。さらに、全 orientation parameter は次式で与えられる。

$$C(N) = 2\sqrt{p_{LZ}(\theta_{CI})(1-p_{LZ}(\theta_{CI}))}M_{5A'x}M_{4A'z}\sin[\phi_{4A'}(R_{CI},R_0)-\phi_{5A'}(R_{CI},R_0) + \phi_S - \sigma_0^{LS}] \cdot \frac{\sigma_I(N) - \sigma_{I^*}(N)}{\sigma_I(N) + \sigma_{I^*}(N)}. \quad (5-38)$$

(5-38)式は、(1-81)式を満たすように規格化を行っている。 $\phi_{4A'}(R_{CI},R_0), \phi_{5A'}(R_{CI},R_0)$ は、4A' 状態と 5A'状態の励起点 R_0 から円錐交差 R_{CI} に起因する非断熱遷移点までの位相である。 σ_0^{LS} は非断熱遷移の付加的な位相であり、 σ_{I^*} は I*チャンネルの断面積である。(4-58)式のように、非断熱行列要素が正である場合の Landou-Zener 型回避交差の還元散乱行列を用いて(5-38)式を導出しているため、 $\mu_{5A'x}, \mu_{4A'z}$ の符号は非断熱行列要素の符号と矛盾がないように定める必要がある[27]。 $p_{LZ}(\theta_{CI})$ は円錐交差に起因する非断熱遷移確率であり、 θ_{CI} は非断熱遷移点を通過するときの角度である。

まず、(5-38)式の定性的な考察を行う。実際の古典的軌跡計算において、 $20 < N < 50$ の範囲で $p_{LZ}(\theta_{CI})$ は 0.4~0.6 の値を取るため、 $p_{LZ}(\theta_{CI})$ と $1 - p_{LZ}(\theta_{CI})$ の相乗平均 $\sqrt{p_{LZ}(\theta_{CI})(1-p_{LZ}(\theta_{CI}))}$ の項は 1/2 に近い値をとり、ほとんど N に依存しない。 $\phi_{4A'}(R_{CI},R_0) - \phi_{5A'}(R_{CI},R_0)$ の項は Hall らが指摘したように[39]、回転準位 N によらずほぼ一定の値をとる。この事実は、図 6 のように、FC 領域において 4A' と 5A' の PES はほぼ等しい θ 依存性を持つことと対応している。つまり、 $C(N)$ の振る舞いは(5-38)式の最後の項 $\frac{\sigma_I(N) - \sigma_{I^*}(N)}{\sigma_I(N) + \sigma_{I^*}(N)}$ によって決まる。ここで、 N 依存 I*チャンネルの量子収率

$$\Phi_{I^*}(N) = \frac{\sigma_{I^*}(N)}{\sigma_I(N) + \sigma_{I^*}(N)} \quad (5-39)$$

を用いると、次の関係式が得られる。

$$\frac{\sigma_I(N) - \sigma_{I^*}(N)}{\sigma_I(N) + \sigma_{I^*}(N)} = (1 - 2\Phi_{I^*}(N)) \quad (5-40)$$

(5-40)式を(5-38)式に代入すると、以下の比例関係式が得られる。

$$C(N) \propto (1 - 2\Phi_{I^*}(N)) \quad (5-41)$$

このように、Zare らが実験結果から指摘したように[10]、半古典的 connection formula を用いて理論的に導出した $C(N)$ は $\Phi_{I^*}(N)$ とよく対応する。

次に、SC-IVR 計算の準備的な計算として、Meyer-Miller の CA ハミルトン関数を用いた古典的軌跡計算によって $C(N)$ を評価した。古典的軌跡の初期条件は Morokuma らのように[16]、I-C 伸縮振動と \angle ICN 変角振動を調和振動子とみなして決定した。古典的軌跡に沿った以下の作用積分によって、 $\phi_{4A'}(R_{CI}, R_0), \phi_{5A'}(R_{CI}, R_0)$ を計算した。

$$\phi_i(R_{CI}, R_0) = \int_{R_0}^{R_{CI}} L_i(t) dt. \quad (5-42)$$

ただし、 $L_i(t)$ は古典的ラグランジアンである。図 21 は近似的な半古典的計算によって計算された $C(N)$ と Zare らの実験結果[10]を示す。

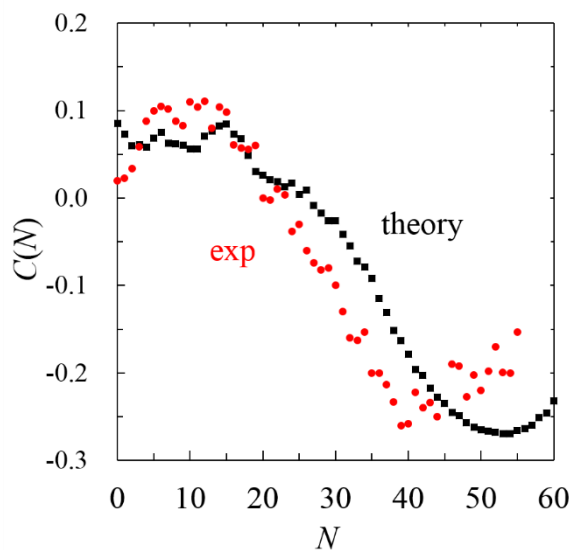


図 21: Orientation parameter $C(N)$ の計算結果(黒)と Zare らの実験結果(赤)[10]

図 21 のように、過去の Beswick ら[9]、Carrington ら[31]の計算結果より、私の $C(N)$ の計算結果はよく Zare らの実験結果を再現できた。図 21 から、理論 $C(N)$ の大きさが Zare ら実験結果とよく対応していることから、 $4A'$ と $5A'$ の $\text{TDM}\mu_{4A'Z}$, $\mu_{5A'X'}$ を正しく評価できていることを示した。 N が大きい領域で、理論 $C(N)$ が実験 $C(N)$ と比較して +5~+10 シフトしている理由として、解離エネルギーを過小評価していることが挙げられる。

さらに、Hall らによって報告されている $C(N)$ の CN の振動準位 v 依存性について計算した。

Morokuma ら[16]が報告したポテンシャルエネルギーからわかるように、励起状態の PES は r と R が decouple している。つまり、Hall らが指摘したように[39]、CN の伸縮振動は光解離のダイナミクスには直接影響しない。CN の振動励起は Schinck が定義した「elastic case」に相当するため[7]、FC 因子のみに影響を与える。実質的にはエネルギー保存則から、全エネルギーから CN の振動励起エネルギー $E_{\text{vib}} = v\omega_{\text{CN}}$ が引かれるため、CN の振動準位 $v=1, 2$ に相関する軌跡は、 R_0 が大きい始状態からスタートすることから、 $\phi_{4A'}(R_{\text{Cl}}, R_0) - \phi_{5A'}(R_{\text{Cl}}, R_0)$ は v

とともに小さくなる。図 22 は、 $C(N = 48)$ と $C(N = 53)$ の ν 依存性の計算結果と $\nu=0, 1$ の Hall らの実験結果[39]と $\nu=2$ の Zare らの実験結果[21]を示す。ただし、P 枝から得られる $C(N)$ と R 枝から得られる $C(N)$ の符号は異なるため[10, 39]、図 22 の $C(N)$ の符号は R 枝の条件に合わせた。図 22 のように、CN の振動準位 $\nu=0$ の $C(N)$ と $\nu=2$ の $C(N)$ の符号が逆転する特徴的な振る舞いを、近似的な半古典的計算によって理論的に再現することができた。Hall らが指摘したように、CN の伸縮振動が励起する場合、位相差 $\phi_{4A'}(R_{Cl}, R_0) - \phi_{5A'}(R_{Cl}, R_0)$ が小さくなる。振動準位 $\nu=1$ のとき、 $\phi_{4A'}(R_{Cl}, R_0) - \phi_{5A'}(R_{Cl}, R_0)$ の計算結果は 3π より少し大きい値であるため、 $\nu=1$ と $\nu=2$ の間で $C(N)$ の符号の変化が生じる。計算によって得られた $\nu=2$ の $C(N = 48)$ と $C(N = 53)$ が Zare らの実験結果と比較すると小さすぎる理由として、今回の計算では考慮されていない、Zare らが指摘した threshold 効果が考えられる。

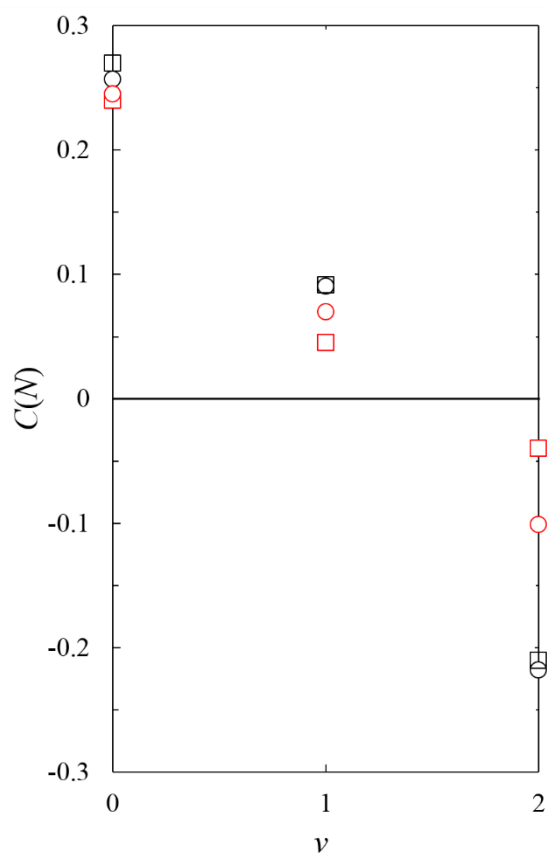


図 22: Orientation parameter $C(N = 48)$ (四角)と $C(N = 53)$ (丸)の計算結果(黒)と実験結果(赤)[39]の CN の伸縮振動準位 ν 依存性。

以上の議論から、CN 分子の回転角運動量の orientation parameter $C(N)$ の振る舞いを、半古典的表式を用いて、円錐交差に起因する非断熱遷移を通した、 $4A'$ と $5A'$ の PES 上に同時に生じた解離波束間の量子干渉効果によって理解できた。

第六章 結論

本学位論文で、ICN 分子の \bar{A} -バンド光分解反応の詳細を調べるために行った、分子領域、漸近領域の PES の解析によって、次の 2 点を解明した。

(1) 分子領域において、I 上のラジカル電子と C 上のラジカル電子間の「交換相互作用」が支

配的な相互作用であることが分かった。さらに、 $1A'-2A'$ 間, $3A'-4A'$ 間, $5A'-6A'$ 間のエネルギー差は、交換相互作用によるエネルギー差であることを示した。

(2) 漸近領域において、CN の双極子と I の四重極子間の「双極子-四重極子相互作用」が支配

的な相互作用であることが分かった。さらに、 $(1A', 2A')$ の組と $(3A', 4A')$ の組の間のエネルギー差は、双極子-四重極子相互作用によるエネルギー差であることを示した。

上記(1), (2)を踏まえて、漸近領域の非断熱遷移の新たなモデルを立てた。そして、交換相互作用→スピン回転相互作用と支配的な相互作用が入れ替わることによって CN のスピン角運動量の再結合が生じ、漸近領域において Rosen-Zener-Demkov (RZD)型の非断熱遷移が、 $3A'$ と $4A'$ の電子回転状態間で生じることを示した。この非断熱遷移は、CN 上のスピン角運動量 S の量子化軸が、 z 軸から y 軸に変化することに対応することを示した。

本研究で明らかになった、漸近領域の RZD 型の非断熱遷移を考慮した半古典的議論によって、回転微細構造準位分布差 $f(N)$ の理論表式を導出した。その結果、 $f(N)$ の成因が漸近領域の RZD 型の非断熱遷移を通した、 $3A'$ と $4A'$ の PES 上に同時に生じた解離波束間の量子干渉効果によって理解できることを示した。そして、実際に $3A'$ と $4A'$ の位相差 $\Delta\phi$ を、古典的軌跡に沿った作用積分によって計算し、 $\cos\Delta\phi$ が Zare らによる実験結果を定性的に再現

することができた。これによって、新たに立てた解離の漸近領域の非断熱遷移のモデルの妥当性を示した。

MCP とそれに付随する基底関数を用いて、TDM と PES を新たに計算した。その結果、特に SOCI 法による resp 型の TDM の計算値が、計算方法依存性の少ない結果であることが明らかになった。TDM の計算結果から、ICN の \bar{A} -band 光解離反応における、non-Condon 効果の重要性を指摘した。この non-Condon 効果を含めた SC-IVR 法によって、実験値を概ね再現する吸収断面積を得ることができた。そして、CN の変角運動による non-Condon 効果によって、 $5A'(^1\Pi_1)$ の z 成分の遷移モーメント $\mu_{5A'z}$ の断面積への寄与が x, y 成分と同等の大きさであることを理論的に示した。さらに、Black ら、および Hall らの詳細な実験結果を解析することによって、実験による生成物の平行成分に $5A'$ の z 成分が 15-20%程度含まれているとしても矛盾がないことを示すことができた。

$5A'$ の z 成分の遷移モーメント $\mu_{5A'z}$ の顕著な θ 依存性、および $4A'$ の x 成分の遷移モーメント $\mu_{4A'x}$ の θ 非依存性を、SOC1 波動関数を用いた自然軌道解析によって調べた。その結果、主に 1 重項状態である $5A'$ の場合、I の非結合性 π 軌道である nx 軌道と C-I の反結合性軌道である σ^* 軌道が混合するため、z 成分の遷移モーメントが $\sin 2\theta$ に比例して急激に増加することを示した。一方、主に 3 重項状態である $4A'$ の場合、Pauli の排他原理によって、nx 軌道と σ^* 軌道が混合しないため、 $\mu_{4A'x}$ は $\theta=0$ の値である 0 のまま変化しないことを示した。

ICN 分子、および電子状態的に類似した CH_3I 分子の $^3\Pi_{0+}(^3Q_{0+})$ と $^1\Pi_1(^1Q_1)$ の遷移モーメント比の顕著な違いを考察した。 $^3\Pi_{0+}(^3Q_{0+})$ の遷移モーメントは、近似的に、基底状態 $X^1\Sigma_0^+(X A_1)$

と ${}^3\Pi_{0+}({}^3Q_{0+})$ のスピン軌道相互作用を含まない双極子モーメントの差に比例する。I と CN はどちらも電子吸引性である。しかし、 CH_3 は電子供与性である。このため、基底状態における双極子モーメントは CH_3I の方が ICN より大きい。他方で、 ${}^3\Pi_{0+}({}^3Q_{0+})$ 状態は主に 3 重項状態であることから、どちらの分子でも双極子モーメントは 0 に近い。以上の議論から、電子吸引性である I と、電子供与性である CH_3 基の違いが、 ICN 分子と CH_3I 分子の ${}^3\Pi_{0+}({}^3Q_{0+})$ と ${}^1\Pi_1({}^1Q_1)$ の遷移モーメントの比に顕著な差を与えることを示した。

半古典的議論によって、CN 分子の回転角運動量の orientation parameter $C(N)$ の理論表式を導出した。近似的な半古典的計算によって、Zare らの $C(N)$ の実験結果の概形を再現することができた。このことから、 $4A'$ と $5A'$ の $\text{TDM}\mu_{4A'z}$, $\mu_{5A'x}$ の計算値の妥当性を示すことができた。さらに、Hall ら、Zare らによって観測された $C(N)$ の CN の伸縮振動準位 v 依存性の振る舞いも、理論計算によって再現することができた。以上より、円錐交差に起因する非断熱遷移を通じた、 $4A'$ と $5A'$ 上に同時に生じた解離波束間の量子干渉効果によって、 $C(N)$ を理解できることを示した。

non-Condon 効果によって $5A'$ の z 成分の遷移モーメントが非 0 であるため、 $4A'$ と $5A'$ 上に同時に生じた解離波束間の量子干渉効果が、orientation parameter のみでなく、回転準位分布、異方性パラメータといったスカラー量にも現れることが示唆される[27]。このように、 ICN 分子の光解離反応は、コヒーレント励起による量子干渉効果が顕著に現れる極めて重要な系であることを示した。

参考文献

- [1] A. G. Suits, O. S. Vasyutinskii, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3706.
- [2] R. N. Zare, *Angular momentum*, Wiley Interscience, **1988**.
- [3] L. D. Landau, *Phys. Zts. Sov.* **1932**, *2*, 46.
- [4] C. Zener, *Proc. Roy. Soc.* **1932**, *A137*, 696.
- [5] N. Rosen, C. Zener, *Phys. Rev.* **1932**, *40*, 502.
- [6] H. Nakamura, *Nonadiabatic transition*, World Scientific Publishing Company: Farrer Road, Singapore, **2002**.
- [7] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*, Cambridge University Press, **1993**.
- [8] L. D. A. Siebbeles, M. Glass-Maujean, O. S. Vasyutinskii, J. A. Beswick, O. Roncero, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 3610.
- [9] J. A. Beswick, M. Glass-Maujean, O. Roncero, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 7514.
- [10] E. Hasselbrink, J. R. Waldeck, R. N. Zare, *Chem. Phys.* **1988**, *126*, 191.
- [11] T. Kashimura, T. Ikezaki, Y. Ohta, S. Yabushita, *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 482.
- [12] I. Nadler, D. Mahgerefteh, H. Reisler, C. Wittig, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3885.
- [13] J. F. Black, E. Hasselbrink, J. R. Waldeck, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 3519.
- [14] J. F. Black, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6853.
- [15] S. Yabushita, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *175*, 518.
- [16] Y. Amatatsu, S. Yabushita, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4894.
- [17] J. W. Qian, D. J. Tannor, Y. Amatatsu, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9597.
- [18] T. Kashimura, S. Yabushita, *J. Comput. Chem.* submitted.
- [19] F. Shokoohi, S. Hay, C. Wittig, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *110*, 1.
- [20] H. Joswig, M. A. O'Halloran, R. N. Zare, M. S. Child, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1986**, *82*, 79.
- [21] J. F. Black, E. Hasselbrink, J. R. Waldeck, R. N. Zare, *Mol. Phys.* **1990**, *71*, 1143.
- [22] R. S. Ram, L. Wallace, P. F. Bernath, *J. Mol. Spect.* **2010**, *163*, 82.
- [23] H. Lefebvre-Brion, R. W. Field, *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, Elsevier academic press, San Diego, **2004**.
- [24] A. J. Paul, W. H. Fink, W. M. Jackson, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 121.
- [25] E. A. J. Wannenmacher, H. Lin, W. H. Fink, A. J. Paul, W. M. Jackson, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3431.
- [26] T. P. Rakitzis, S. A. Kandel, A. J. Alexander, Z. H. Kim, R. N. Zare, *Science*, **1998**, *281*, 1346.
- [27] T. Matsuoka, S. Yabushita, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, *119*, 9609.
- [28] S. J. Singer, K. F. Freed, Y. B. Band, *Adv. Chem. Phys.* **1985**, *61*, 1.
- [29] Y. Wang, C. X. W. Qian, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2707.
- [30] J. M. Bowman, R. C. Mayrhofer, Y. Amatatsu, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9469.
- [31] H. Wei, T. Carrington, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 141.

- [32] F. N. Dzegilenko, J. M. Bowman, Y. Amatatsu, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 264, 24.
- [33] T. Suzuki, H. Katayanagi, S. Nanbu, M. Aoyagi, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 5778.
- [34] A. Fayt, H. Bürger, M. Litz, G. Pawelke, J. Demaison, *J. Quant. Spec. Rad. Trans.* **2012**, 113, 1170.
- [35] M. Hatanaka, S. Yabushita, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 12615.
- [36] A. Zaitsevskii and A.P. Pychtchev, *Eur. Phys. J. D*, **1998**, 4, 303.
- [37] M. L. Costen, S. W. North, G. E. Hall, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 6735.
- [38] M. L. Costen, G. E. Hall, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 272.
- [39] G. Hancock, G. Richmond, G. A. D. Ritchie, S. Taylor, M. L. Costen, G. E. Hall, *Mol. Phys.* **2010**, 108, 1083.
- [40] K. M. Chen, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 214307.
- [41] H. Nakamura, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4812.
- [42] M. Sekiya, T. Noro, Y. Osanai, T. Koga, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, 106, 297.
- [43] E. A. Coronado, V. S. Batista, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 5566.
- [44] W. H. Miller, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 2942.
- [45] N. Ananth, C. Venkataraman, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 084114.
- [46] M. R. Wedlock, E. Jensen, L. J. Butler, K. F. Freed, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8096.
- [47] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.
- [48] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, et al. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347.
- [49] S. Yabushita, Z. Zhang, R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 5791.
- [50] D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics*, University Science Books, **2007**.
- [51] M. F. Herman, E. Kluk, *Chem. Phys.* **1984**, 91, 27.
- [52] G. Stock, M. Thoss, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 578.
- [53] H. D. Meyer, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 3214.
- [54] E. E. Nikitin, *Opt. Spektrosc. (Engl. Transl.)* **1961**, 10, 227.
- [55] C. Kollmar, O. Kahn, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 453.
- [56] D. W. Hafemeister, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 795.
- [57] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz, *Properties of the thirty-two point groups*, The M.I.T. Press, **1963**, pp. 33.
- [58] R. Thomson, F. W. Dalby, *Can. J. Phys.* **1968**, 46, 2815.
- [59] Q. K. Timerghazin, D. M. Koch, G. H. Peslherbe, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 034313.
- [60] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Dover Express, **2014**.
- [61] M. S. Child, *Molecular Collision Theory*, Academic Press, London, **1974**.
- [62] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Krieger, Malabar, Florida, **1991**.
- [63] W. P. Hess, S. R. Leone, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 3773.
- [64] W. M. Pitts, A. P. Baronavski, *Chem. Phys.* **1975**, 63, 101.
- [65] W. S. Felps, K. Rupnik, S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 639.

- [66] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics (Non-relativistic Theory)*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1981**.
- [67] A. B. Alekseyev, H. P. Liebermann, R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 234103.
- [68] R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1866.

謝辞

本論文を完成させるにあたって、慶應義塾大学大学院理工学研究科分子化学専修教授の藪下聡先生に、数えきれないご指導とご助言をいただきました。夜型の自分よりもさらに遅い時間まで研究される先生に驚きつつも、深く尊敬しておりました。研究能力だけでなく、人として成長することができた6年間でした。謹んで感謝申し上げます。同専修中嶋敦教授には、学位論文審査において副査としてご助力いただきました。中嶋先生には私が理工学部にも所属していたころから、お目に掛けていただきました。謹んで感謝申し上げます。同専修近藤寛教授、物理学専修山内淳准教授、上智大学大学院理工学研究科理工学専攻(化学領域)南部伸孝教授には、学位論文審査の副査としてご助言いただきました。謹んで感謝を申し上げます。私が本学位論文を博士課程の3年間(+2 カ月)で完成させることができた一番の要因は、パートナーとして支えてくださった、理論化学研究室の先輩でもある中條恵理華さんの存在です。この場を借りて深く御礼申し上げます。最後に、苦楽を共にした理論化学研究室のメンバーの中で、特筆して、井上知大君と露木雅文君に感謝を申し上げます。博士2年次に井上君の開発したプログラムを用いて、井上君とともに電子状態計算を進めることができなかったら、3年間(+2 カ月)で区切りをつけることはできていなかったと思います。また、ICN 分子の光解離反応に研究テーマが突然変わった中、修士2年次に研究を大きく進められた理由は、同期の露木君と切磋琢磨できたことであると思います。他にも、理論化学研究室の先輩、後輩に大変お世話になりました。皆さんに感謝を申し上げます。社会に出てからも、理論化学研究室に在籍した6年間で培ったメンタリティで、様々な困難を乗り越えてい

きたいと思います。ありがとうございました。